THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE PARIS XIII

par

AZOKPOTA CÉLESTIN

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

ETUDES PHYSICOCHIMIQUES DE COMPOSES ORGANOMETALLIQUES π DE METAUX DE TRANSITION

Soutenue le 11 OCT. 1976 devant la commission d'examen

Président M. J.F. TIROUFLET

Examinateurs MM. J.C. MAIRE
C. POMMIER
D. WEIGEL
J.F. FAUVARQUE

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE PARIS XIII

par

AZOKPOTA CÉLESTIN

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

ETUDES PHYSICOCHIMIQUES DE COMPOSES ORGANOMETALLIQUES π DE METAUX DE TRANSITION

Soutenue le 11 OCT. 1976 devant la commission d'examen

Président M. J.F. TIROUFLET

Examinateurs MM. J.C. MAIRE
C. POMMIER
D. WEIGEL
J.F. FAUVARQUE

Cette thèse a été préparée dans le Laboratoire de Chimie-Physique du Centre Scientifique et Polytechnique de l'Université de PARIS XIII sous la direction du Professeur C. POMMIER.

Je le prie de bien vouloir trouver ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée, les encouragements qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail, et le remercie très sincèrement de la formation qu'il m'a permis d'acquérir à ses côtés.

A Monsieur WEIGEL, Professeur à l'Université de PARIS XIII qui s'est intéressé de près à l'avancement de ce travail, et m'a fait bénéficier de nombreux conseils, j'exprime toute ma reconnaissance.

Je suis très sensible au grand honneur que me fait Monsieur J.F. TIROUFLET, Professeur à l'Université de DIJON, d'accepter de présider le jury de cette thèse. Je me permets de lui exprimer mes très respectueux remerciements.

Monsieur J.C. MAIRE, Professeur à l'Université de MARSEILLE, qui m'a initié à la recherche a bien voulu juger ce travail, qu'il trouve ici l'expression de ma très sincère gratitude.

Je prie également Monsieur le Professeur J.F. FAUVARQUE qui a bien voulu examiner ce mémoire d'accepter mes remerciements respectueux.

Cette recherche est le fruit d'un travail d'équipe, et je remercie tous ceux qui, à divers titres y ont contribué et plus particulièrement J.F. BOCQUET et J.F. BERAR pour leur participation active ainsi que tous les autres membres de l'équipe associée au C.N.R.S. (E.R.A. 456).

.../...

Enfin, je remercie Mademoiselle PIEDERRIERE et Madame MARCHANT d'avoir assuré avec compétence et gentillesse la réalisation matérielle de cette thèse.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MA FILLE

A MON FILS

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS.

S O M M A I R E

pages

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE ETUDE DE LA STRUCTURE ET DES PROPRIETES ELECTRONIQUES D'ARENES CHROME TRICARBONYLE.

CHAPITRE I : Etude des propriétés de donneurs d'électrons des benzènes chrome tricarbonyle par chromatographie en phase gazeuse 4

1 - Rappels bibliographiques 5

2 - Principe de la détermination des constantes de complexation par chromatographie en phase gazeuse 6

3 - Résultats expérimentaux 13

4 - Discussion 25

BIBLIOGRAPHIE 34

CHAPITRE II : Etude des potentiels d'ionisation des dérivés du benzène chrome tricarbonyle par spectrométrie électronique 37

1 - La spectrométrie électronique 37

a) Principe de la méthode 37

b) Différents types de spectroscopie photoélectronique . 39

c) Interprétation des spectres 40

2 - Méthode expérimentale 44

a) Appareillage 44

b) Problèmes particuliers liés à l'étude des composés organiques et organométalliques 45

.../...

3 - Etude des dérivés du benzène chrome tricarbonyle 47

a) Rappels bibliographiques 47

b) Résultats et discussion 50

BIBLIOGRAPHIE 60

CONCLUSION SUR LA PREMIÈRE PARTIE 63

DEUXIÈME PARTIE ETUDE DE LA STRUCTURE ET DES TRANSITIONS DE PHASE DE COMPOSES ORGANOMETALLIQUES π SOLIDES 64

CHAPITRE III : Etude calorimétrique et cristallographique 65

1 - Généralités sur les transitions de phase dans les solides 65

a) Classification des transitions de phase 65

b) Transition de phase de seconde espèce 68

c) But du travail 71

2 - Méthodes expérimentales

a) Analyse thermique différentielle

b) Mesure de chaleur spécifique 72

c) Mesure radiocristallographique 75

3 - Résultats et discussion 78

3-1 - Le ferrocène 78

a) Rappels bibliographiques 78

b) Nos résultats 80

.../...

3-2 - Le nickelocène 87

3-3 - Le cobaltocène 93

3-4 - Le ruthénocène 101

3-5 - Le chromocène 109

3-6 - Le dibenzène chrome 114

3-7 - Le benzène chrome tricarbonyle 119

3-8 - Le thiophène chrome tricarbonyle 129

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III 134

CONCLUSION SUR LA DEUXIÈME PARTIE 137

ANNEXE I 144

Synthèse et purification des composés étudiés 144

ANNEXE II 147

Appareillage et techniques expérimentales 147

1 - Chromatographie 147

2 - Spectroscopie photoélectronique 148

3 - Calorimétrie 149

4 - Radiocristallographie 150

BIBLIOGRAPHIE (ANNEXE I et II) ..... 151.

INTRODUCTION

Le développement de la chimie des composés organométalliques a été considérable ces dernières années, aussi bien sur le plan théorique que dans la synthèse de dérivés nouveaux, ou dans la recherche d'applications industrielles. En particulier l'intérêt suscité par la connaissance de la structure et de la nature des liaisons dans les molécules formées entre un atome ou un ion d'un élément de transition et des ligands organiques est toujours réel.

Ce travail est une contribution à cette recherche dans deux domaines :

1) l'étude des propriétés électroniques des ligands aromatiques dans les dérivés du benzène chrome tricarbonyle,

2) l'étude de la structure à l'état solide et des transitions de phases observées dans les composés moléculaires du type métallocène $M(C_5H_5)_2$ et arène métal carbonyle.

Quatre méthodes physicochimiques ont été essentiellement utilisées :

a) La chromatographie en phase gazeuse pour étudier le caractère donneur d'électrons des cycles benzéniques substitués, engagés dans un complexe arène chrome tricarbonyle ;

b) La spectroscopie photoélectronique (E.S.C.A.) pour montrer dans ces mêmes composés l'influence de la nature des substituants portés par le noyau benzénique sur les densités électroniques des différents atomes de la molécule, c'est-à-dire sur l'importance relative des liaisons dites "directes" métal-ligand et en "retour" ligand-métal ;

.../...

c) L'analyse thermique différentielle et la microcalorimétrie pour déterminer les courbes de chaleur spécifique des métallocènes et de dérivés carbonylés, et pour mettre en évidence dans ces mêmes composés des transitions de phases à l'état solide ;

d) La radiocristallographie très précise des cristaux moléculaires pour confirmer les données calorimétriques et déterminer les structures de ces solides.

1ère PARTIE

ETUDE DE LA STRUCTURE ET DES PROPRIETES ELECTRONIQUES D'ARENES CHROME TRICARBONYLE

CHAPITRE I

ETUDE DES PROPRIETES DE DONNEURS D'ELECTRONS DES BENZENES CHROME TRICARBONYLE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

La chromatographie en phase gazeuse est avant tout une méthode permettant de réaliser des analyses qualitatives et quantitatives.

Cependant, puisque les phénomènes fondamentaux qui régissent la vitesse de cheminement des molécules dans une colonne chromatographique sont des interactions gaz-liquide ou gaz-solide, on peut, à partir des rétentions observées sur une phase stationnaire donnée, déterminer des grandeurs physico-chimiques utiles à l'étude thermodynamique des phénomènes de dissolution ou d'adsorption.

Les études thermodynamiques par chromatographie gaz-liquide sont d'une manière générale, basées sur l'hypothèse d'une relation directe entre le temps de rétention du composé injecté et son coefficient de partage, ou constante d'équilibre, entre l'état gazeux et l'état dissous.

Les principales grandeurs thermodynamiques accessibles par chromatographie gaz-liquide sont les coefficients d'activité des composés étudiés en solution, les enthalpies de mélange des solutés à la phase stationnaire liquide (ou enthalpies d'excès) et les constantes d'équilibre de formation d'associations dans la phase fixe[1].

.../...

1 - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.

C'est en 1948 que BENESI et HILDEBRAND[2] révèlent par une étude d'absorption dans l'ultra-violet l'existence d'un complexe 1-1 entre l'iode et le benzène en solution. On explique ce phénomène en considérant le benzène comme une base de LEWIS (c'est-à-dire donneur d'électrons) et l'iode comme un acide de LEWIS (accepteur d'électrons).

La formation de tels complexes dits " par transfert de charge" a été mise à profit pour l'analyse de composés électro-donneurs par chromatographie gaz-liquide sur une phase stationnaire contenant un accepteur d'électrons. Ainsi, NORMAN[3] sépare les isomères de trinitro-toluène sur la 2,4,7 trinitrofluorènone (T.N.F.), LANGER[4], COOPER[5], PURNELL[6] utilisent des alkyl-tétrachlorophtalates pour l'analyse d'hydrocarbures et d'amines aromatiques. Des dérivés hétérocycliques aromatiques ont été étudiés sur cette même phase[7]. Des oléfines ont été séparées sur des phases stationnaires contenant des ions métalliques tels que Ag^{+}[8] ou Tl^{+}[9].

Il a été montré que la 2,4,7 trinitrofluorènone est un accepteur fort[10]. En effet, elle possède deux groupements NO_2 attracteurs qui provoquent une diminution importante de la densité électronique sur l'un des cycles aromatiques. Ce composé formera donc des complexes d'autant plus stables avec des molécules donneurs d'électrons que la densité d'électrons π sur ces dernières sera plus importante.

Des ligands aromatiques peuvent former des complexes organo-métalliques par transfert d'électrons sur un métal ou un ion métallique. Il semble que ces ligands conservent cependant dans le complexe un caractère donneur suffisant pour former des associations avec un accepteur d'électrons : c'est le cas du benzène chrome tricarbonyle[11]

.../...

et du ferrocène[12] avec le trinitrobenzène.

Nous avons donc envisagé d'étudier la formation de complexes par transfert de charge entre des dérivés du benzène chrome tricarbonyle et un accepteur fort pouvant être utilisé comme phase stationnaire en chromatographie gaz-liquide. Si un système convenable solvant-accepteur peut être trouvé pour constituer une phase fixe permettant d'éluer ces dérivés, il sera possible d'étudier l'influence des substituants du noyau benzénique sur la densité électronique restant sur ce cycle lié au groupe $Cr(CO)_3$.

2 - PRINCIPE DE LA DETERMINATION DES CONSTANTES DE COMPLEXATION PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

La rétention d'un soluté sur une phase stationnaire liquide dépend essentiellement de la nature et de la force des interactions qui ont lieu en solution et donc de la composition de cette phase.

Ces interactions deviennent notablement importantes dès qu'il y a formation d'un complexe chimique. Ces complexes sont de véritables associations qui se forment et se détruisent réversiblement entre les molécules du soluté élué et des molécules se trouvant dans la phase liquide fixe.

Les différentes réactions susceptibles de se produire dans un système comprenant un soluté volatil B et une phase liquide non volatile composée d'un solvant S et d'un additif A ont été classées par J.H. PURNELL[13] en 4 types :

a) réaction du soluté avec l'additif pour donner un ou plusieurs com-

.../...

plexes de la forme $A_x B_y$,

b) réaction du soluté avec le solvant pour donner un ou plusieurs complexes de la forme $S_x B_y$,

e) réaction de polymérisation ou de dépolymérisation du soluté en solution,

d) réaction du solvant et de l'additif pour donner un ou plusieurs complexes de la forme $A_x S_y$.

Le cas le plus souvent rencontré est celui où il se forme un complexe entre le soluté et l'additif. Ceci peut être observé :

- lorsque l'additif complexant est un électrolyte dissous dans un autre électrolyte, ce qui est le cas pour des mélanges de chlorures minéraux fondus[14,15],
- lorsque l'additif complexant est un électrolyte dissous dans un solvant organique[16],
- lorsque l'additif complexant est un non électrolyte dissous dans un solvant organique[6].

La constante K de l'équilibre

$$A + B \rightleftharpoons AB$$

peut être calculée à partir du coefficient de partage K_R du soluté B sur des phases stationnaires ayant différentes concentrations en additif A.

Une équation a été proposée par CHALKLEY[17] puis par PURNELL[13]

$$K_R = K_R^o \left[1 + K(A) \right] \qquad I - 1$$

où K_R est le coefficient de partage du soluté sur une phase de concen-

.../...

tration (A) en additif,

K^{o}_{R} le coefficient de partage du soluté sur le solvant pur.

Cette équation qui traduit une variation linéaire de K_R avec la concentration en additif a été reprise plus récemment[7] de façon à faire intervenir la non idéalité du comportement des différentes espèces en solution dans la phase stationnaire.

Rappelons ici brièvement quelques résultats.

La constante d'équilibre thermodynamique K d'une réaction entre un soluté volatil B et un agent complexant A dissous dans un solvant S peut s'écrire :

$$K = \frac{a_{AB}}{a_A \cdot a_B} = \frac{(AB)}{(A)(B)} \left(\frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B}\right)_c = \frac{X_{AB}}{X_A X_B} \left(\frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B}\right)_x \qquad I - 2$$

où

- a_i est l'activité du composé i à la concentration molaire (i) ou à la fraction molaire (X_i)
- $(\gamma_i)_c$ et $(\gamma_i)_x$ sont respectivement les coefficients d'activité définis par rapport aux concentrations et aux fractions molaires.

On a évidemment la relation

$$(\gamma_i)_c = V^{o}_{A,S} \; (\gamma_i)_x \qquad I - 3$$

où $V^{o}_{A,S}$, le volume molaire de la solution, est relié aux masses moléculaires M_i des constituants et à la masse volumique $\phi_{A,S}$ de cette solution par

$$V^{o}_{A,S} = \frac{\sum_i X_i M_i}{\phi_{A,S}} \qquad I - 4$$

.../...

La fraction molaire du soluté B étant toujours très faible, on peut écrire

$$V^{\circ}_{AS} = \frac{X_A M_A + X_S M_S}{\phi_{AS}} \qquad I - 5$$

Si la tension de vapeur du complexe AB est négligeable devant celle du soluté B, on peut calculer le coefficient de partage de B en exprimant les concentrations $(B)_g$ dans la phase gaz et $(B)_l$ dans la phase liquide.

Le coefficient de partage K_R est par définition :

$$K_R = \frac{\text{concentration de B dans la phase gazeuse}}{\text{concentration de B sous toutes ses formes dans la phase liquide}}$$

soit :

$$K_R = \frac{(B)_g}{(B)_l + (AB)_l} \qquad I - 6$$

Or :

$$(B)_g = \frac{f_B}{RT} = \frac{f^{\circ}_B (\gamma_B)_X X_B}{RT} = \frac{f^{\circ}_B (\gamma_B)_C (B)_l}{RT} \qquad I - 7$$

où f°_B et f_B sont respectivement les fugacités du soluté B pur et au-dessus de la solution de concentration $(B)_l$.

D'après l'équation I-2

$$(B)_l \text{ total} = (B)_l + (AB)_l = \frac{X_B}{V^{\circ}_{AS}} \left[1 + K X_A \left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}} \right) \right]_x \qquad I - 8$$

.../...

Le coefficient de partage K_R s'exprimera alors selon :

$$K_R = \frac{RT}{f^\circ_B \, (\gamma_B)_c} \left[1 + K(A) \left(\frac{\gamma_A \, \gamma_B}{\gamma_{AB}} \right)_c \right] \qquad I - 9$$

ou

$$K_R = \frac{RT}{f^\circ \, V^\circ_{AS} \, (\gamma_B)_x} \left[1 + K \, X_A \left(\frac{\gamma_A \, \gamma_B}{\gamma_{AB}} \right)_x \right] \qquad I - 10$$

Si K°_R est le coefficient de partage du soluté B sur le solvant S exempt de complexant A, on aura :

$$K^\circ_R = \frac{RT}{f^\circ_B \, V^\circ_S \, \gamma_B} \qquad I - 11$$

où V°_S est le volume molaire du solvant S pur.

L'équation I-10 peut donc être mise sous la forme :

$$K_R \, V^\circ_{AS} = K^\circ_R \, V^\circ_S \, \frac{\gamma^\infty_{B(S)}}{\gamma^\infty_B \, (A,B)} \left[1 + K \, X_A \, \frac{\gamma_{A(A,S)} \, \gamma^\infty_{B(A,S)}}{\gamma^\infty_{AB(A,S)}} \right] \qquad I - 12$$

- les coefficients d'activité $\gamma_{i(S)}$ et $\gamma_{i(A,S)}$ se rapportant respectivement aux solutions dans le solvant pur et dans les mélanges AB,
- l'additif A étant à concentration finie, alors que le soluté B et le complexe AB se trouvent à dilution infinie.

Les coefficients d'activité et la constante K entrant dans l'équation I-12 sont définis par rapport aux composés purs pris comme état de référence. On peut aussi prendre comme référence l'état de la solution infiniment diluée. La constante thermodynamique K^* de

.../...

l'équilibre s'écrit en fonction des nouveaux coefficients d'activité γ^*

$$K^* = \frac{X_{AB}}{X_A X_B} \cdot \frac{\gamma^*_{AB}}{\gamma^*_A \gamma^*_B} \qquad \text{I - 13}$$

mais ici γ^*_{AB} et γ^*_B sont égaux à 1.

L'équation I-12 devient alors :

$$K_R V^\circ_{AS} = K^\circ_R V^\circ_S \frac{\gamma^\infty_{B(S)}}{\gamma^\infty_{B(A,S)}} \left[1 + K^* . \gamma^*_A . X_A \right] \qquad \text{I - 14}$$

Cette relation peut se mettre sous la forme

$$Z = \frac{K_R V^\circ_{AS}}{K^\circ_R V^\circ_S} = \frac{\gamma^\infty_{B(S)}}{\gamma^\infty_{B(A,S)}} \left[1 + K^* \gamma^*_A X_A \right] \qquad \text{I - 15}$$

En supposant que γ^*_A est constant dans l'intervalle de fractions molaires étudié, on doit obtenir une variation linéaire de Z en fonction de X_A. La pente de la droite représentative est alors proportionnelle à la constante de complexation K^*.

La rétention d'un soluté B sur la phase stationnaire liquide A,S obéit aux lois générales de la chromatographie gaz-liquide[18] :

- Le volume de rétention spécifique V_g du soluté peut être calculé à partir du temps de rétention expérimental t_r par la relation :

$$V_g = \frac{273}{m} \frac{3}{2} P_s \frac{P_e^2 - P_s^2}{P_e^3 - P_s^3} (t_r - t_m) d_s \frac{P_s - f}{T_s} \qquad \text{I - 16}$$

.../...

avec :

m : masse de phase stationnaire contenue dans la colonne

P_e : pression d'entrée de la colonne

P_s : pression de sortie de la colonne

t_r : temps de rétention du soluté

t_m : temps de rétention d'un composé non retenu

d_s : débit de sortie du gaz vecteur

T_s : température absolue du débitmètre

f : tension de vapeur saturante de l'eau à la température T_s.

- Le coefficient de partage K_R est relié au volume de rétention spécifique par la relation :

$$K_R = V_g \ \phi_{A,S} \ \frac{T}{273} \qquad \text{I - 17}$$

- L'étude de la variation de V_g en fonction de la température de la colonne permet de déterminer l'enthalpie de dissolution ΔH_d du soluté gazeux dans la phase stationnaire liquide :

$$d \frac{\text{Log } V_g}{d(\frac{1}{T})} = \frac{\Delta H_d}{R} \qquad \text{I - 18}$$

.../...

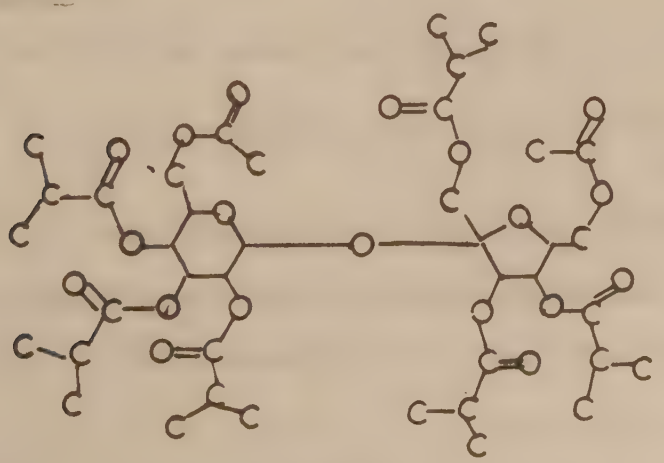
3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

La détermination des constantes de complexation par chromatographie en phase gazeuse en utilisant l'équation 15 nécessite l'emploi de plusieurs colonnes contenant des phases stationnaires liquides à différentes concentrations en réactif complexant A dans un solvant inerte S :

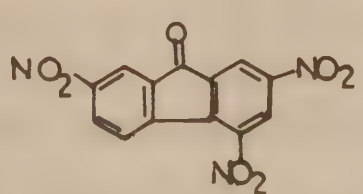
Le choix du système A,S doit satisfaire un certain nombre de conditions :

- Le solvant S est inerte vis à vis de la complexation avec le soluté B,
- l'additif A est actif et soluble en grandes proportions dans le solvant S,
- le solvant S et les mélanges A,S sont liquides et ont des pressions de vapeur inférieure à 0,1 mm Hg aux températures où le soluté B peut être élué,
- le solvant S a un volume molaire voisin de celui de l'additif A.

Nous avons choisi le système 2,4,7 trinitrofluorènone (T.N.F., additif accepteur) - acétate isobutyrate de sucrose (S.A.I.B., solvant S).



SAIB



247 T.N.F

...b...

Nous avons préparé un lot de cinq colonnes dont les fractions molaires en T.N.F. sont :

0 - 0,22 - 0,32 - 0,40 - 0,56.

Nous sommes limités vers les grandes concentrations par la solubilité du T.N.F. dans le solvant.

Sur ces différentes colonnes, nous avons élué 14 dérivés substitués du benzène chrome tricarbonyle à 5 températures entre 90° et 130°C.

Nous avons calculé les volumes de rétention spécifique par l'équation I-16 et les coefficients de partage par l'équation I-17 .

Les figures 1 et 2 montrent quelques exemples de la variation du volume de rétention spécifique V_g en fonction de la température. Pour chacun des composés étudiés sur chaque colonne, nous avons toujours observé une variation linéaire de Log V_g en fonction de $\frac{1}{T}$.

Les enthalpies de dissolution des solutés dans les phases stationnaires liquides ont été calculées selon l'équation 18 et sont reportées dans le tableau I-1 après lissage par ordinateur des courbes Log $V_g = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Les tableaux I-2 à I-6 présentent les valeurs de K_R et de $Z = \frac{V^\circ_{AS}\, K_R}{V^\circ_S\, K^\circ_R}$ aux différentes températures étudiées. Afin de calculer les volumes molaires des phases stationnaires intervenant dans l'expression de Z, nous avons mesuré à l'aide d'un picnomètre les masses volumiques des solutions A,S aux cinq températures étudiées. A chaque température, on a la relation :

.../...

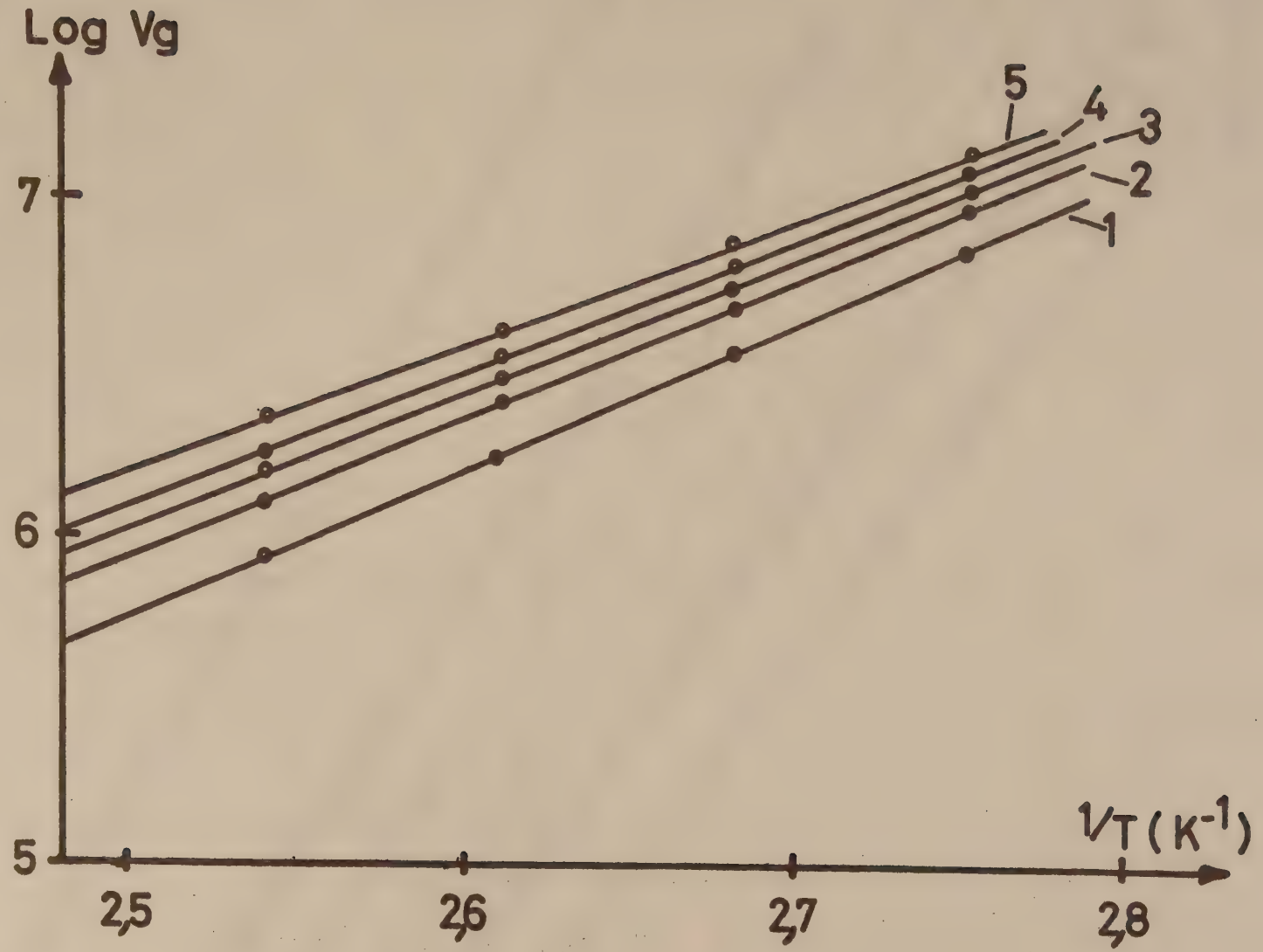
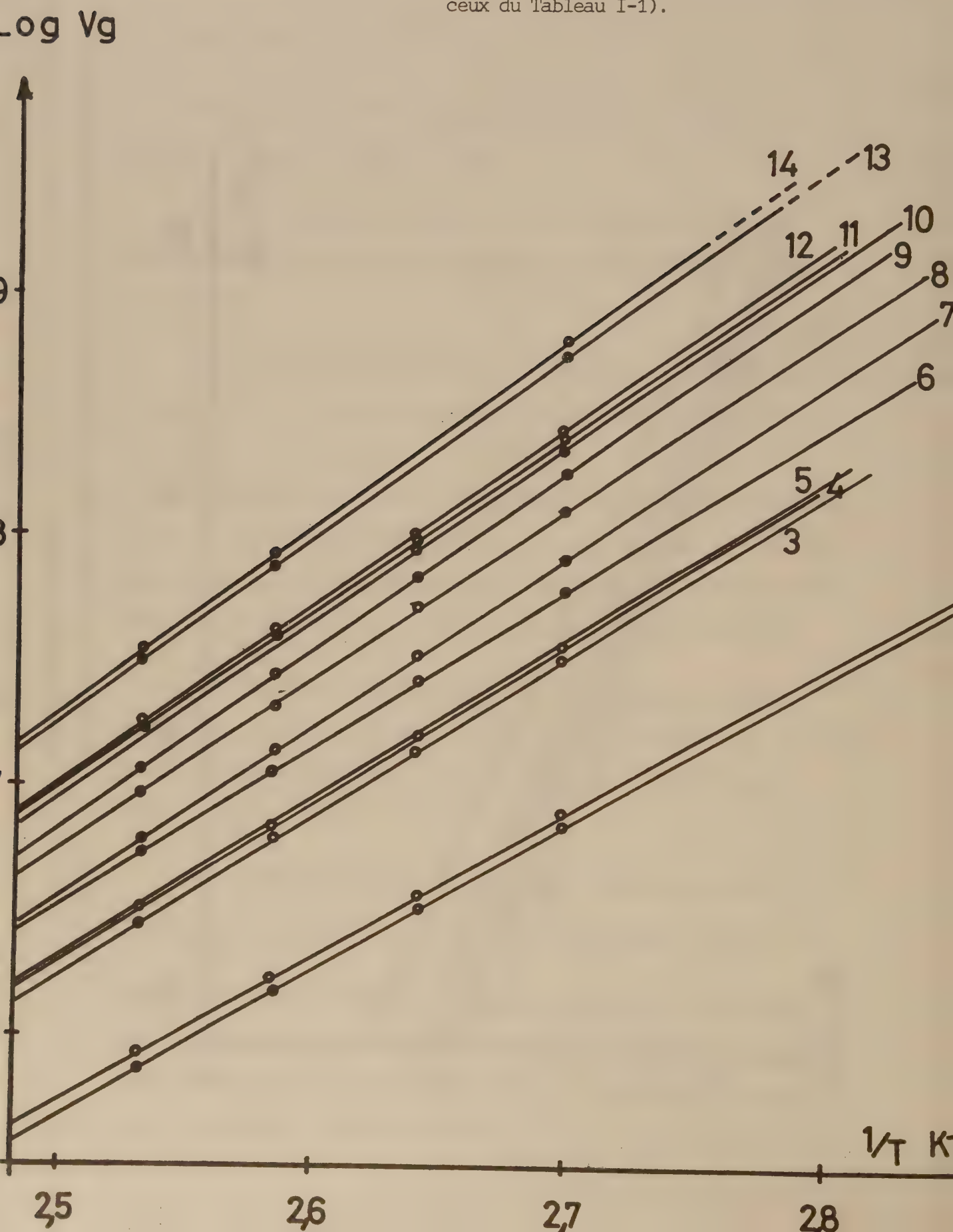


FIG. I-1 - Rétention du toluène chrome tricarbonyle sur les différentes phases stationnaires étudiées 1. $X_A = 0$, 2. $X_A = 0,22$, 3. $X_A = 0,32$ 4. $X_A = 0,40$, 5. $X_A = 0,56$.

FIG. I-2 - Rétention des différents composés étudiés sur S.A.I.B. pur.
(les n° indicatifs des différents solutés sont ceux du Tableau I-1).



COMPLEXES	N°	$X_A = 0$	$X_A = 0,22$	$X_A = 0,32$	$X_A = 0,40$	$X_A = 0,56$
Benzène	1	36,20	34,08	32,12	31,40	30,98
Toluène	2	36,40	34,22	32,25	31,51	31,18
Ethybenzène	3	39,80	35,94	36,19	34,55	34,22
p-Xylène	4	39,88	37,17	36,93	34,96	33,64
n-Xylène	5	39,88	35,94	35,29	35,20	29,62
o-Xylène	6	40,46	35,45	35,20	33,81	35,37
Iso-propylbenzène	7	42,26	41,56	34,30	37,42	31,35
n-propylbenzène	8	42,34	36,84	42,10	36,70	35,70
1,3,5 triméthylbenzène	9	44,23	37,58	36,02	34,96	34,38
T-Butylbenzène	10	43,82	39,80	39,14	36,76	36,27
Isobutylbenzène	11	44,07	39,72	38,57	38,40	36,93
1,2,4 triméthylbenzène	12	44,72	40,13	38,32	39,39	37,34
1,2,3 triméthylbenzène	13	45,71	39,22	40,37	39,63	39,21
n-Butylbenzène	14	47,68	40,87	40,87	39,63	36,84

TABLEAU I-1 - Enthalpie de dissolution en KJ/mole des solutés étudiés dans les différentes phases stationnaires.

COMPOSES	N°	K_R°	X_A = 0,22		X_A = 0,32		X_A = 0,40		X_A = 0,56		$-\frac{dZ}{dX_A}$
			K_R	Z	K_R	Z	K_R	Z	K_R	Z	
Benzène	1	1280	1430	0,955	1516	0,936	1599	0,920	1804	0,880	0,200
Toluène	2	1396	1556	0,955	1650	0,935	1753	0,919	1996	0,886	0,203
Ethylbenzène	3	2561	2784	0,930	2920	0,900	3052	0,875	3428	0,825	0,313
p-Xylène	4	2681	2991	0,960	3174	0,941	3238	0,927	3875	0,900	0,183
m-Xylène	5	2730	3066	0,963	3263	0,944	3477	0,931	4024	0,904	0,173
o-Xylène	6	3402	3839	0,965	4083	0,950	4395	0,940	4611	0,915	0,150
Isopropylbenzène	7	3788	4129	0,934	4328	0,903	4388	0,878	5085	0,829	0,305
n-propylbenzène	8	4577	4951	0,925	5170	0,894	5418	0,868	5994	0,815	0,330
1,3,5 trimethylbenzène	9	5290	5776	0,934	6064	0,906	6368	0,883	6946	0,836	0,293
T-Butylbenzène	10	5827	6242	0,920	6501	0,882	6721	0,853	7316	0,798	0,368
Isobutylbenzène	11	6150	6455	0,898	6649	0,858	6839	0,822	7291	0,754	0,445
1,2,4 triméthylbenzène	12	6750	7390	0,935	7768	0,907	8166	0,884	9109	0,837	0,290
1,2,3 triméthylbenzène	13	8494	9564	0,965	10201	0,950	10921	0,938	12598	0,914	0,155
n-Butylbenzène	14	8678	9449	0,895	9911	0,850	10401	0,815	11636	0,746	0,463

TABLEAU I-2 - Valeurs de K_R, Z et $\frac{dZ}{dX_A}$ à 90°C.

COMPOSES	N°	K_R°	$X_A = 0,22$		$X_A = 0,32$		$X_A = 0,40$		$X_A = 0,56$		$\frac{dZ}{dX_A}$
			K_R	Z	K_R	Z	K_R	Z	K_R	Z	
Benzène	1	963	1077	0,955	1138	0,934	1202	0,918	1366	0,886	0,205
Toluène	2	1050	1179	0,954	1256	0,934	1345	0,917	1549	0,884	0,208
Ethylbenzène	3	1831	1992	0,929	2081	0,898	2174	0,873	2411	0,822	0,318
p-Xylène	4	1917	2153	0,959	2279	0,939	2417	0,927	2754	0,897	0,183
m-Xylène	5	2013	2271	0,963	2401	0,942	2525	0,930	2912	0,903	0,175
o-Xylène	6	2528	2852	0,963	3040	0,950	3222	0,937	3693	0,912	0,158
Iso-propylène	7	2643	2882	0,931	3011	0,900	3146	0,875	3493	0,825	0,313
n-Propylbenzène	8	3194	3454	0,923	3599	0,890	3754	0,864	4149	0,811	0,340
1,3,5 triméthylbenzène	9	3552	3882	0,933	4061	0,903	4247	0,879	4723	0,830	0,303
T-Butylbenzène	10	4008	4306	0,917	4465	0,880	4634	0,850	5072	0,790	0,375
Isobutylbenzène	11	4223	4443	0,898	4566	0,854	4688	0,816	5074	0,750	0,460
1,2,4 triméthylbenzène	12	4386	4804	0,935	5014	0,903	5251	0,880	5846	0,832	0,300
1,2,3 triméthylbenzène	13	5655	6393	0,965	6794	0,949	7224	0,939	8271	0,913	0,153
n-butylbenzène	14	5852	6150	0,897	6290	0,849	6544	0,822	6993	0,746	0,445

TABLEAU I-3 - Valeurs de K_R, Z, $\frac{dZ}{dX_A}$ à 100°C.

COMPOSES	N°	K_R°	X_A = 0,22		X_A = 0,32		X_A = 0,40		X_A = 0,56		$\frac{dZ}{dX_A}$
			K_R	Z	K_R	Z	K_R	Z	K_R	Z	
Benzène	1	720	800	0,953	851	0,932	900	0,919	1019	0,885	0,203
Toluène	2	786	873	0,453	929	0,932	980	0,917	1110	0,883	0,208
Ethylbenzène	3	1328	1439	0,929	1511	0,897	1575	0,872	1746	0,822	0,320
p-Xylène	4	1331	1485	0,957	1584	0,938	1675	0,925	1910	0,897	0,188
m-Xylène	5	1401	1570	0,961	1675	0,942	1769	0,928	2024	0,903	0,180
o-Xylène	6	1882	2111	0,962	2264	0,948	2399	0,937	2743	0,911	0,158
Isopropylbenzène	7	1878	2035	0,929	2142	0,899	2236	0,875	2466	0,821	0,313
n-propylbenzène	8	2269	2442	0,923	2557	0,888	2664	0,863	2933	0,808	0,343
1,3,5 trimethylbenzène	9	2435	2649	0,933	2784	0,901	2902	0,876	3225	0,829	0,310
T-Butylbenzène	10	2808	3003	0,917	3132	0,879	3232	0,846	3544	0,789	0,385
Isobutylbenzène	11	2955	3088	0,896	3191	0,851	3281	0,816	3527	0,746	0,460
1,2,4 triméthylbenzène	12	3051	3320	0,933	3489	0,901	3645	0,878	3992	0,830	0,310
1,2,3 triméthylbenzène	13	3920	4407	0,964	4711	0,947	4998	0,937	5705	0,910	0,158
n-Butylbenzène	14	4026	4212	0,897	4338	0,849	4492	0,820	4805	0,746	0,450

TABLEAU I-4 - Valeurs de K_R, Z et $\frac{dZ}{dX_A}$ à 110°C.

COMPOSES	N°	K_R°	X_A = 0,22		X_A = 0,32		X_A = 0,40		X_A = 0,56		$-\frac{dZ}{dX_A}$
			K_R	Z	K_R	Z	K_R	Z	K_R	Z	
Benzène	1	553	616	0,953	655	0,933	688	0,917	781	0,884	0,208
Toluène	2	579	645	0,953	685	0,932	718	0,915	816	0,882	0,213
Ethylbenzène	3	978	1060	0,927	1114	0,897	1153	0,869	1280	0,819	0,328
p-Xylène	4	997	1156	0,956	1188	0,938	1248	0,923	1428	0,896	0,193
m-Xylène	5	1143	1283	0,960	1366	0,941	1439	0,928	1646	0,901	0,180
o-Xylène	6	1216	1368	0,962	1464	0,948	1543	0,935	1771	0,911	0,163
Isopropylbenzène	7	1352	1469	0,929	1544	0,899	1599	0,872	1768	0,818	0,320
n-Propylbenzène	8	1635	1763	0,922	1840	0,886	1908	0,860	2104	0,805	0,350
1,3,5 triméthylbenzène	9	1702	1852	0,930	1948	0,901	1998	0,865	2245	0,825	0,338
T-Butylbenzène	10	1998	2139	0,915	2231	0,879	2291	0,845	2549	0,798	0,388
Isobutylbenzène	11	2099	2195	0,894	2269	0,851	2318	0,814	2494	0,743	0,465
1,2,4 triméthylbenzène	12	2155	2345	0,930	2470	0,902	2535	0,867	2853	0,828	0,333
1,2,3 triméthylbenzène	13	2760	3113	0,964	3321	0,947	3509	0,937	4008	0,908	0,158
n-Butylbenzène	14	2813	2945	0,895	3031	0,848	3122	0,818	3355	0,746	0,635

TABLEAU I-5 - Valeurs de K_R, Z et $\frac{dZ}{dX_A}$ à 120°C.

COMPOSES	N°	K_R^o	X_A = 0,22		X_A = 0,32		X_A = 0,40		X_A = 0,56		$\frac{dZ}{dX_A}$
			K_R	Z	K_R	Z	K_R	Z	K_R	Z	
Benzène	1	458	508	0,951	544	0,930	567	0,914	644	0,880	0,215
Toluène	2	470	524	0,951	561	0,930	585	0,914	663	0,880	0,215
Ethylbenzène	3	740	800	0,925	840	0,895	870	0,868	966	0,817	0,330
p-Xylène	4	761	850	0,956	910	0,936	952	0,923	1087	0,894	0,193
m-Xylène	5	895	1004	0,960	1076	0,941	1123	0,926	1289	0,902	0,185
o-Xylène	6	903	1012	0,960	1091	0,946	1142	0,934	1312	0,910	0,165
Isopropylbenzène	7	996	1079	0,927	1142	0,897	1173	0,869	1301	0,818	0,328
n-Propylbenzène	8	1024	1101	0,920	1158	0,885	1189	0,857	1312	0,802	0,358
1,3,5 trimethylbenzène	9	1211	1316	0,930	1390	0,898	1420	0,865	1596	0,825	0,338
T-Butylbenzène	10	1453	1555	0,916	1632	0,879	1664	0,845	1826	0,787	0,388
Isobutylbenzène	11	1525	1593	0,894	1654	0,849	1684	0,815	1810	0,743	0,463
1,2,4 trimethylbenzène	12	1557	1633	0,930	1789	0,899	1827	0,866	2052	0,825	0,335
1,2,3 triméthylbenzène	13	1988	2239	0,964	2406	0,947	2519	0,935	2883	0,908	0,163
n-Butylbenzène	14	2011	2101	0,894	2179	0,848	2224	0,816	2393	0,745	0,640

TABLEAU I-6 - Valeurs de K_R , Z et $\frac{dZ}{dX_A}$ à 130°C.

X_A	90°C	100°C	110°C	120°C	130°C
0	1,088	1,078	1,068	1,060	1,051
0,22	1,098	1,088	1,074	1,069	1,058
0,32	1,101	1,090	1,083	1,077	1,073
0,40	1,106	1,095	1,086	1,075	1,065
0,56	1,113	1,103	1,093	1,084	1,073

TABLEAU I-7 - Masses volumiques (g/cm^3) différentes phases stationnaires étudiées.

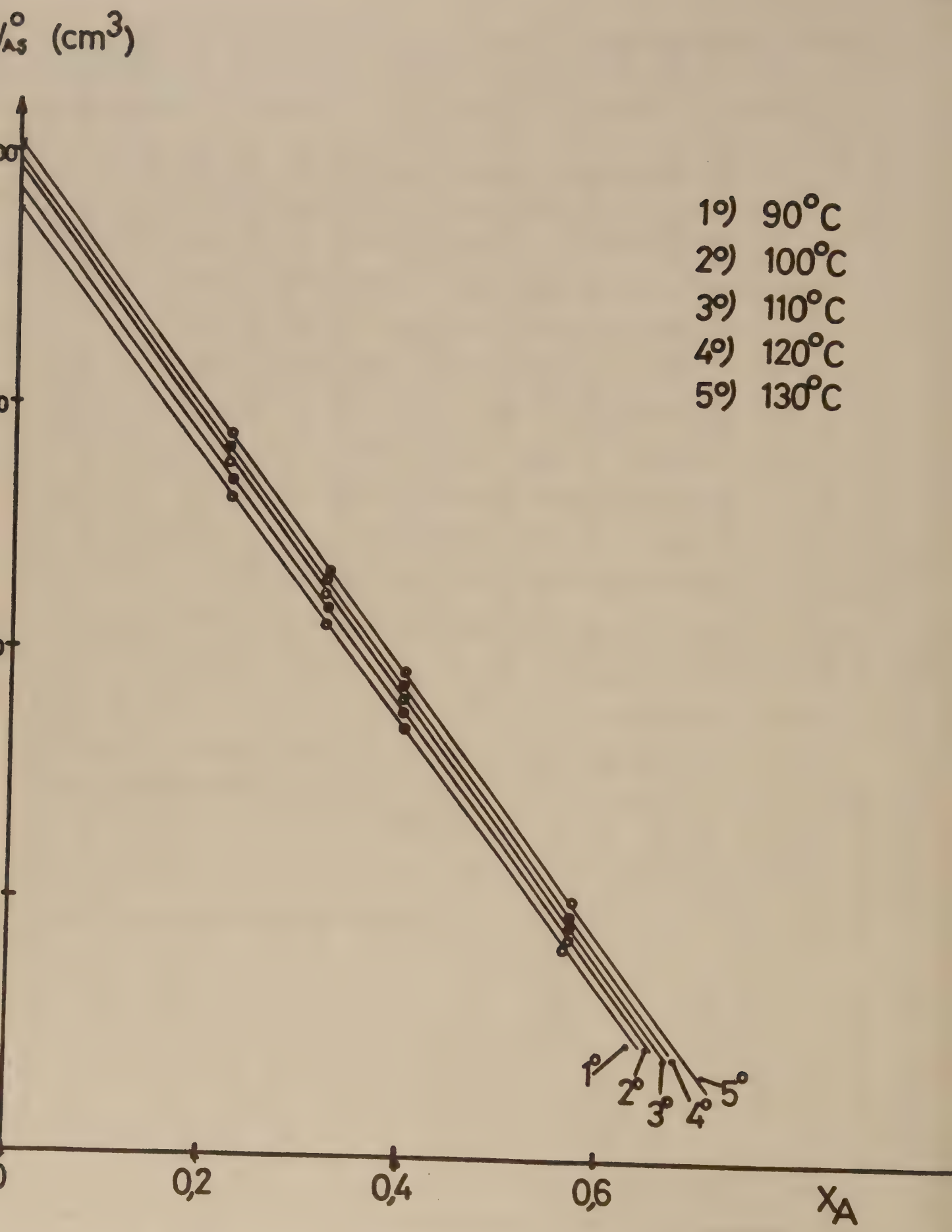


FIG. I-3 - Variation du volume molaire des mélanges TNF-SAIB avec la fraction molaire en TNF.

$$\phi_{A,S} = \frac{X_A M_A + (1-X_A) M_S}{V^{\circ}_{A,S}} \qquad I - 19$$

où $M_A = 315$ et $M_S = 846$ sont respectivement les masses molaires de l'additif et du solvant.

Les valeurs de $\phi_{A,S}$ sont reportés dans le Tableau I-7. La figure 3 montre une variation linéaire de $V^{\circ}_{A,S}$ en fonction de la fraction molaire en T.N.F..

4 - DISCUSSION.

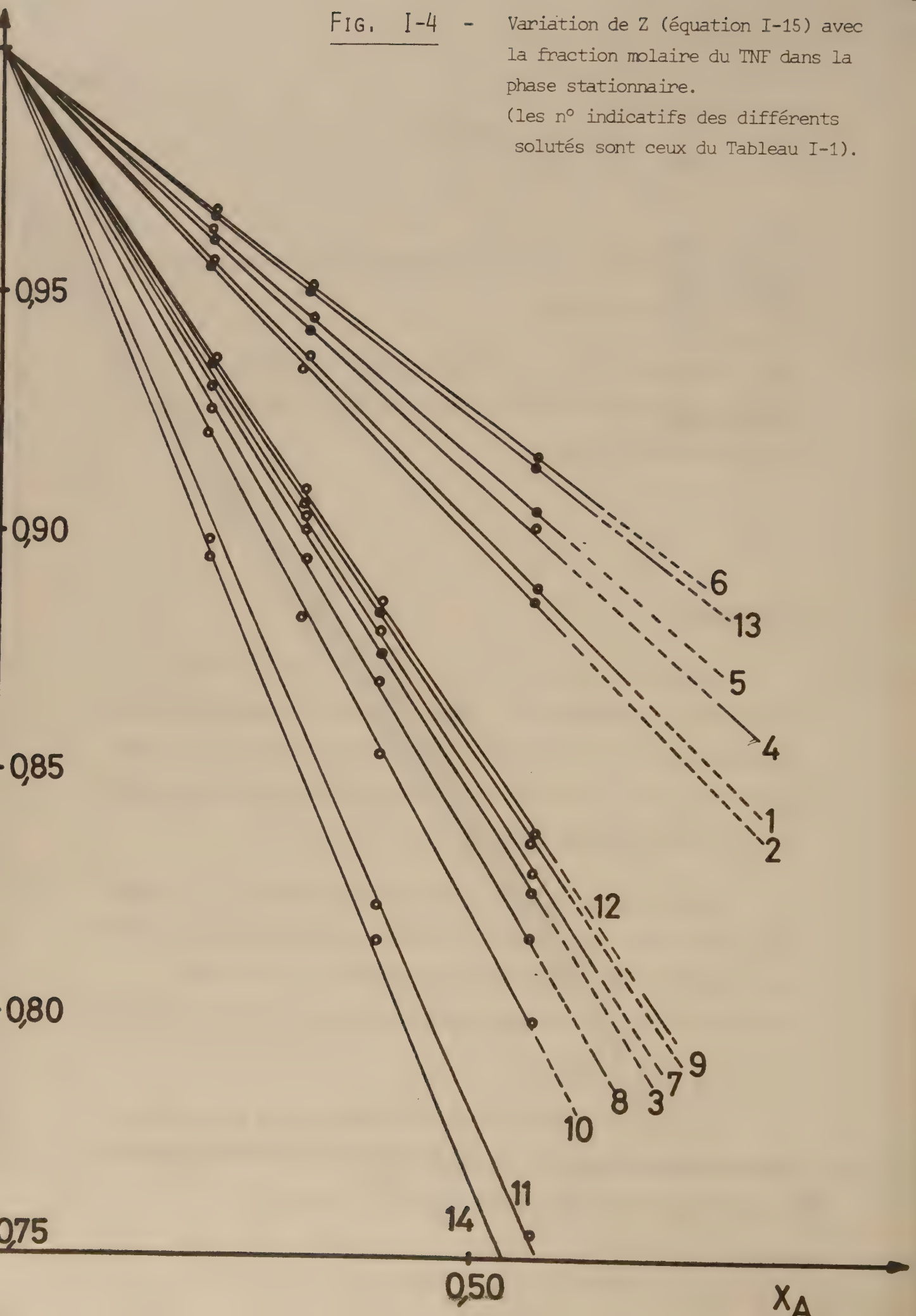
L'examen du Tableau I-1 montre que pour tous les solutés, l'enthalpie de dissolution ΔH_d diminue lorsque la concentration de la phase liquide en T.N.F. augmente. Contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, les solutés semblent donner des interactions plus faibles avec la trinitrofluorènone qu'avec le solvant S.A.I.B..

Si nous sommes dans les conditions où l'équation 15 s'applique, c'est-à-dire dans le cas où le soluté injecté forme un complexe 1/1 avec l'additif T.N.F. dissous dans le solvant S.A.I.B. inerte, l'expression de Z doit varier linéairement avec la fraction molaire X_A du T.N.F..

La figure 4 montre une variation linéaire de Z en fonction de la fraction molaire. Cependant la pente des droites obtenues, proportionnelle à la constante de complexation K^* est négative.

.../...

FIG. I-4 - Variation de Z (équation I-15) avec la fraction molaire du TNF dans la phase stationnaire.
(les n° indicatifs des différents solutés sont ceux du Tableau I-1).



Il apparaît donc que les interactions des solutés avec la trinitrofluorènone sont moins importantes qu'avec le solvant S.A.I.B., ainsi que le laissait prévoir l'évolution des enthalpies de dissolution.

Le traitement théorique effectué dans le cas de la formation d'un seul complexe 1-1 avec l'additif A dissous dans un solvant inerte S n'est donc pas valable.

Il est alors nécessaire de reprendre l'étude théorique en faisant intervenir deux équilibres de complexation du soluté, l'un avec l'additif, l'autre avec le solvant S.

$$S + B \rightleftarrows SB$$

$$A + B \rightleftarrows AB$$

dont les constantes sont respectivement :

$$K_S = \frac{X_{SB}}{X_S\, X_B} \cdot \frac{\gamma_{SB}}{\gamma_S\, \gamma_B} \qquad \text{I - 20a}$$

$$K_A = \frac{X_{AB}}{X_A\, X_B} \cdot \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A\, \gamma_B} \qquad \text{I - 20b}$$

La concentration du soluté B sous toutes ses formes en phase liquide est :

$$(B)_l \text{ total} = (B)_l + (AB)_l + (SB)_l \qquad \text{I - 21}$$

L'équation 6 devient :

$$K_R = \frac{(B)_g}{(B)_l + (AB)_l + (SB)_l}$$

.../...

ou, en remplaçant $(AB)_1$ et $(SB)_1$ par leurs valeurs tirées de l'équation 20 :

$$K_R = \frac{RT}{f^\circ_B V^\circ_{A,S}} \left[\frac{1}{\gamma_B} + \frac{K_S \gamma_S}{\gamma_{SB}} + X_A \left(\frac{K_A \gamma_A}{\gamma_{AB}} - \frac{K_S \gamma_S}{\gamma_{SB}} \right) \right] \quad I - 23$$

Sur le solvant pur :

$$K^\circ_R = \frac{RT}{f^\circ_B V^\circ_S} \left(\frac{1}{\gamma_B} + \frac{K_S \gamma_S}{\gamma_{SB}} \right) \quad I - 24$$

En reportant dans l'équation 23 on obtient :

$$K_R V^\circ_{A,S} = K^\circ_R V^\circ_S \left[1 + \frac{X_A}{\frac{1}{\gamma_B} + \frac{K_S \gamma_S \gamma_B}{\gamma_{SB}}} \left(K_A \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}} - \frac{K_S \gamma_S \gamma_B}{\gamma_{SB}} \right) \right] \quad I - 25$$

$$K_R V^\circ_{AS} = K^\circ_R V^\circ S \left[1 + X_A \frac{K_A \frac{\gamma_A \gamma^\infty_B}{\gamma^\infty_{AB}} - K_S \frac{\gamma_S \gamma^\infty_B}{\gamma_{AB}}}{1 + K_S \frac{\gamma_S \gamma_B}{\gamma^\infty_{SB}}} \right] \quad I - 26$$

En prenant comme référence l'état de dilution infinie, l'équation 14 s'écrit maintenant :

$$K_R V^\circ_{A,S} = K^\circ_R V^\circ_S \left[1 + X_A \frac{\gamma^*_A K^*_A - \gamma^*_S K^*_S}{1 + \gamma^*_S K^*_S} \right] \quad I - 27$$

.../...

Si l'on suppose que les coefficients γ_A^* et γ_S^* sont voisins, on peut écrire :

$$Z = \frac{K_R \, V_{A,S}^\circ}{K_R^\circ \, V_S^\circ} = 1 + X_A \left(\frac{K_A^* - K_S^*}{\frac{1}{\gamma_S^*} + K_S^*} \right) \qquad I - 28$$

En conclusion, la variation de Z avec la fraction molaire en additif A est donc linéaire, mais la pente de la droite représentative n'est plus proportionnelle à K_A^* mais à la différence $K_A^* - K_S^*$.

Les pentes expérimentales négatives trouvées et reportées dans les Tableaux I-2 à I-6 montrent que $K_S^* > K_A^*$.

Les solutés étudiés se complexent donc plus fortement avec le solvant S.A.I.B. qu'avec l'additif T.N.F..

Le choix de notre système solvant-additif ne permet donc pas de déterminer directement une constante de complexation de chaque soluté avec un réactif accepteur d'électron.

Malgré une recherche systématique nous n'avons pas pu trouver d'autres systèmes A,S répondant à toutes les conditions préalablement exposées.

La chromatographie en phase gazeuse n'est donc pas une méthode convenable pour étudier ces équilibres de complexation par transfert de charge avec les dérivés du benzène chrome tricarbonyle.

Une étude par chromatographie en phase liquide sous pression, permettrait sans doute de contourner les difficultés qui se présentent ici, parce que :

.../...

- les températures seraient plus basses et les constantes plus élevées,
- la condition de non volatilité de solvant et de l'additif disparaîtrait.

Par ailleurs, nous avons étudié le comportement de composés homologues sur une phase stationnaire donnée. La figure 5 montre la variation du volume de rétention spécifique V_g en fonction du nombre de carbone des substituants portés par le cycle benzénique.

Les points relatifs au x n-alkyl benzène $Cr(CO)_3$ sont alignés. Il en est de même pour ceux relatifs aux dérivés des arènes suivants :

Toluène - m-xylène - 1,3,5 trimethylbenzène,

Toluène - o-xylène - 1,2,3 trimethylbenzène,

ethylbenzène - i-propylbenzène - t-butylbenzène.

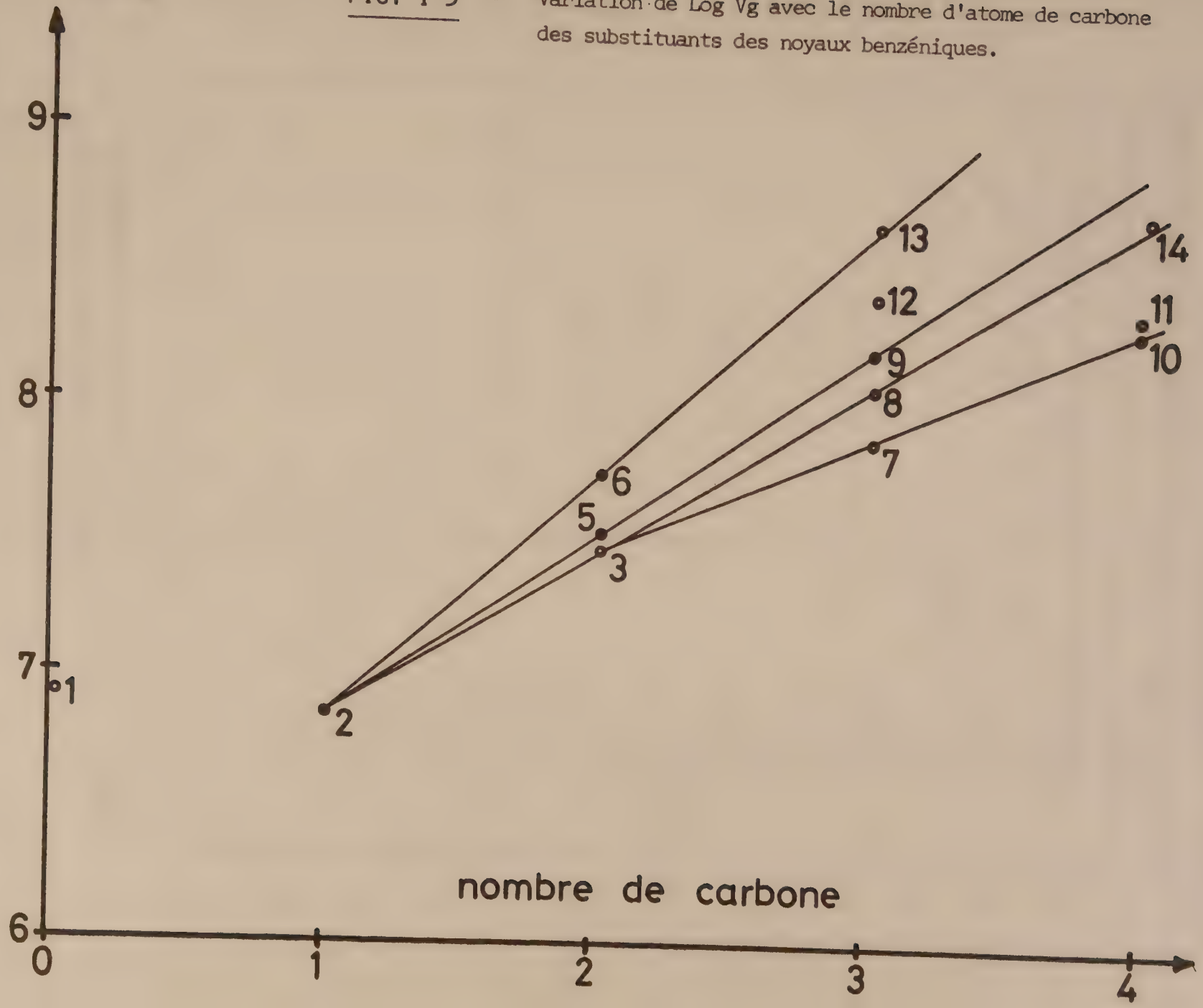
Il est donc possible de déterminer un incrément de rétention pour chaque substituant selon sa nature et sa position. Le Tableau I-8 donne les valeurs de ces incréments de rétention par rapport au toluène chrome tricarbonyle pour différents groupements, sur le S.A.I.B. pur à 90°C. Aux autres températures et sur les autres phases étudiées un comportement semblable est aussi observé.

En déterminant les rétentions d'un nombre limité de composés convenablement choisis, il est donc possible de calculer à priori la rétention d'un dérivé substitué du benzène chrome tricarbonyle.

Ce résultat est bien connu en chromatographie, en particulier pour la rétention d'alcanes[19], d'hydrure de silicium ou de germanium[20]. Les dérivés organométalliques du type alkyl-ferrocène ont un comportement semblable[21].

.../...

FIG. I-5 - Variation de Log Vg avec le nombre d'atome de carbone des substituants des noyaux benzéniques.



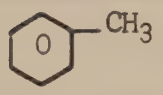
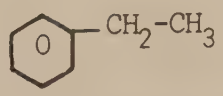
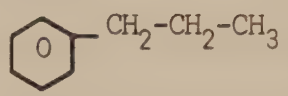
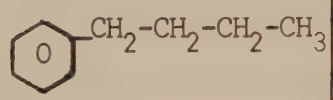
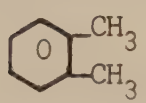
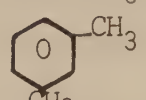
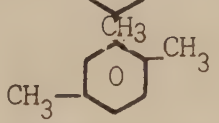
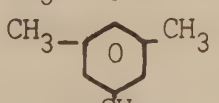
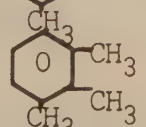
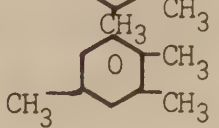
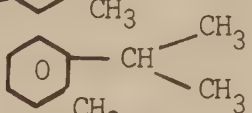
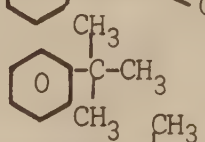
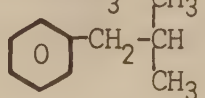
N°	COMPLEXE DE :	Δ
2		0
3		0,61 = ΔCH_2 $\quad \Delta_3 - \Delta_2 = \Delta CH_2$
7		1,19 $\quad \Delta_7 - \Delta_3 = \Delta CH_2$
14		1,82 $\quad \Delta_{14} - \Delta_7 = \Delta CH_2$
6		0,89 = ΔCH_3 (ortho)
5		0,67 = ΔCH_3 (meta)
4		0,65 = ΔCH_3 (para)
9		1,33 = 2 ΔCH_3 (meta)
13		1,78 = 2 ΔCH_3 (ortho)
12		1,53 = ΔCH_3(ortho) + ΔCH_3 (para)
7		0,99
10		1,38
11		1,48

TABLEAU I-8 - Incréments de rétention déterminés par rapport au toluène $Cr(CO)_3$ à 90°C sur S.A.I.B. pur.

Ce comportement résulte d'une relation générale en thermodynamique chimique selon laquelle la variation d'enthalpie libre molaire correspondant au passage d'une mole de soluté de la solution à la phase gazeuse peut se décomposer en une somme de contributions indépendantes des divers groupes de la molécule[22].

B I B L I O G R A P H I E D U C H A P I T R E I

1 - G. GUIOCHON, C. POMMIER,
La chromatographie en phase gazeuse en chimie inorganique,
Edit. : Gauthiers-Villars, PARIS, 1971.

2 - H.A. BENESI, J.H. HILDEBRAND,
J. Amer. Chem. Soc., 70, (1948), 2832.

3 - R.O.C. NORMAN,
Proc. Chem. Soc., (1958), 151.

4 - S.H. LANGER, C. ZAHN et G. PANTAZOPLAS,
J. Chromatog., 3, (1969), 154.

5 - A.R. COOPER, C.W.P. CROWNE, P.G. FARELL,
Trans. Faraday Soc., 63, (1967), 447.

6 - D.F. CADOGAN, J.H. PURNELL,
J. Chem. Soc., (1968), 2133.

7 - C. EON, C. POMMIER, G. GUIOCHON,
J. Phys. Chem., 75, (1971), 2631.

8 - E. GIL-AV, J. HERLING et J. SHABTAI,
Chem. Ind. (LONDON), 45, (1957), 1483.

9 - D.V. BANTHORPE, C. GATFORD, B.R. HOLLEBONE,
J. Gas Chromatog., 6, (1968), 61.

.../...

10 - A. KRAAK, H. WYNBERG,
Tetrahedron, 24, (1968), 338.

11 - G. HUTTNER, E.O. FISCHER,
J. Organometal. Chem., 8, (1967), 299.

12 - B.YA. GETNARSKI,
Doklady Akademii Nauk.SSSR, 156, (1964), 604.

13 - J.H. PURNELL,
Gas Chromatography 1966, A.B. Littlewood ed.,
Institute of Petroleum LONDON 1967, p.257

14 - F.M. ZADO, R.S. JUVET,
Gas Chromatography 1966, A.B. Littlewood,
Institute of Petroleum, LONDON 1967, p. 283.

15 - C. POMMIER, C. EON, H. FOULD, G. GUIOCHON,
Bull. Soc. Chim. France,(1969), 1401.

15 - M.A. MUHS, T.F. WEISS,
J. Amer. Chem. Soc., 84, (1962), 4697.

17 - B.W. BRADFORD, D. HARVEY, D.E. CHALKLEY,
J. Inst. Petrol., 41, (1955), 80.

18 - A.B. LITTLEWOOD, T.C. GIBB, A.H. ANDERSON,
Gas Chromatography 1968, ed. C.L.A. Harbourn,
The Institute of Petroleum, LONDRES, 1968.

.../...

19 - J.A. SENLYEN, G.K. WALBER, C.G.S. PHILLIPS,
J. Chem. Soc., (1965), 1197.

20 - J.A. SENLYEN, C.G.S. PHILLIPS,
J. Chromatog., 18, (1965).

21 - C. POMMIER, G. GUIOCHON,
Chromatographia, 2, (1969), 346.

22 - A.J.P. MARTIN,
Biochem, soc.Symposia, (CAMBRIDGE), 3, (1949), p. 4.

CHAPITRE II

ETUDE DES POTENTIELS D'IONISATION DES DERIVES DU BENZENE CHROME TRICARBONYLE PAR SPECTROMETRIE ELECTRONIQUE

1 - LA SPECTROMETRIE ELECTRONIQUE.

La spectroscopie photoélectronique est basée sur la mesure à haute résolution de l'énergie cinétique des photoélectrons émis par une substance irradiée par un rayonnement d'énergie convenable. Selon l'importance énergétique du photon incident, on peut arracher aussi bien les électrons des couches superficielles que ceux des couches profondes. C'est pourquoi on a pensé à utiliser des rayons X. C'est le Suédois SIEGBAHN qui a mis au point les techniques expérimentales et démontré les applications de ce qu'il a appelé E.S.C.A.[1]. (Electron spectroscopy for chemical analysis).

a) Principe de la méthode.

Soit une molécule M dans son état fondamental. Si un rayonnement d'énergie $h\nu$ ionise cette molécule à l'état M^+ en lui arrachant un électron, la valeur de l'énergie cinétique E_c de cet électron est reliée à l'énergie E du niveau occupé dans la molécule M par :

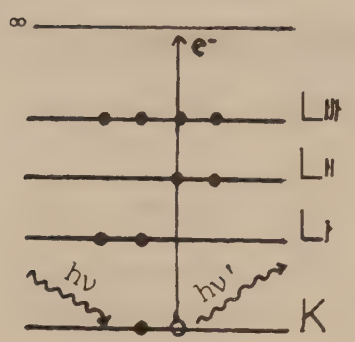
$$E = h\nu - E_c \qquad \text{II-1}$$

Dans l'étude du phénomène, deux types de processus sont à envisager : l'excitation et la relaxation (Fig. a,b). Le premier correspond à

.../...

l'émission d'un photoélectron, à l'absorption d'un rayonnement X de fréquence ν et à l'émission d'un rayonnement de fréquence ν', le second à la fluorescence X et éventuellement à l'émission d'un électron AUGER[1,2,3].

a) Excitation



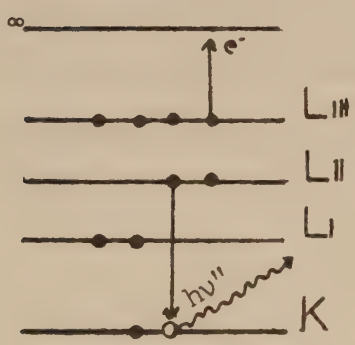
1) Emission d'un photoélectron

$$E_c = h\nu - E_k$$

2) Absorption des rayons X

$$h\nu' = h\nu - E_c$$

b) Relaxation



3) Emission de fluorescence X

$$h\nu'' = E_K - E_{L_{II}}$$

4) Emission d'un électron AUGER

$$E_c = E_K - E_{L_{II}} - E_{L_{III}}$$

Ces quatre phénomènes sont indissociables et se déroulent simultanément.

En effet, à l'ionisation primaire qui laisse la molécule dans un état M^+ dans lequel un niveau interne d'énergie $E_{(K)}$ se trouve incomplet, succède au bout d'un temps très court de l'ordre de 10^{-15}s un réarrangement électronique dans lequel un électron d'une couche supérieure d'énergie $E_{(L_{II})}$ par exemple vient remplir la couche

.../...

incomplète. Ce faisant, il libère l'énergie $E_{(K)} - E_{(L_{II})}$. Cette énergie peut soit se retrouver sous forme de fluorescence X, soit servir à l'excitation d'un troisième électron sur le niveau $E_{(L_{III})}$. Ce dernier électron est appelé électron AUGER. Son énergie cinétique sera

$$E_c = E_K - E_{(L_{II})} - E_{(L_{III})} \qquad \text{II-2}$$

Si on étudie l'énergie cinétique des électrons émis suite à l'irradiation de la molécule par un rayonnement X, on pourra obtenir un diagramme Energie de liaison de l'électron dans la molécule en fonction de l'énergie du rayonnement incident. Ce diagramme constitue le "spectre photoélectronique" de la molécule étudiée.

b) Différents types de spectroscopie photoélectronique.

Actuellement on distingue deux modes de spectroscopie photoélectronique :

1) La spectroscopie photoélectronique provoquée par des photons de basse énergie (inférieure à 50 eV) : c'est la spectroscopie photoélectronique induite par rayonnement ultra-violet. Seuls les électrons des couches superficielles, c'est-à-dire occupant les orbitales moléculaires les plus hautes, peuvent être arrachés. On peut donc, dans des séries de composés homologues, suivre l'évolution de ces niveaux. La grande résolution des spectres obtenus permet d'avoir des renseignements sur le caractère liant, non-liant ou anti-liant de l'électron arraché.

Cette spectrométrie a été essentiellement utilisée par les

.../...

chercheurs anglais TURNER[4], le canadien Mc DOWELL[5]. L'amélioration de la résolution a permis de montrer que certaines raies photoélectroniques des molécules présentent une structure fine. Le nombre, l'intensité relative et l'espacement des raies dépend du niveau électronique ionisé. Cette structure a pour origine les divers états vibrationnels de l'ion moléculaire considéré . De son analyse, il est parfois possible d'obtenir des informations sur la géométrie de cet ion et la structure de la molécule.

2) La spectroscopie photoélectronique à haute résolution utilisant essentiellement des rayons X. Les électrons des couches profondes peuvent alors être étudiés. L'analyse des niveaux d'énergie ne peut se faire que sur les atomes d'une couche superficielle d'épaisseur d'environ 100 Å : en effet, les électrons arrachés plus profondément ont de grandes chances d'être arrêtés par le matériau. Cette technique (E.S.C.A.) est donc surtout une méthode d'étude des surfaces. Des quantités de l'ordre du µg suffisent pour obtenir de très bons spectres. Avec un spectromètre à haute résolution, on peut mesurer les énergies avec une précision de 0,1 eV.

c) Interprétation des spectres.

L'interprétation des spectres paraît simple dans son principe.

Si E_c est l'énergie cinétique de l'électron arraché par un photon hν, l'énergie de l'orbitale considérée (ou l'énergie de liaison E_o de cet électron) est, selon la relation d'EINSTEIN :

$$E_o = h\nu - E_c \qquad \text{II-1}$$

.../...

En fait, il s'agit là d'un approximation grossière. L'électron interne est proche du noyau et il va quitter celui-ci plus ou moins facilement selon son environnement électronique. Pour être libéré, l'électron doit traverser le nuage des électrons de valence. L'énergie cinétique mesurée est donc

$$E_c = h\nu - E_o - W \qquad \text{II-3}$$

où W est le travail d'extraction que doit fournir l'électron pour sortir.

On mesure donc en fait une énergie

$$E = E_o + W \qquad \text{II-4}$$

Si l'on appelle q_i la charge portée par le noyau étudié i, le travail d'arrachement de l'électron est composé de deux termes,

- l'un dû à i : $W_1 = \int_o^\infty \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_o r^2} \cdot q_i \, dr = k\, q_i$ II-5

  (où r est la distance de l'électron au noyau).

- l'autre dû aux autres atomes j de la molécule. Si r_{ij} désigne leur distance par rapport à i, on a une somme de j termes soit

$$W_2 = \sum_{i \neq j} q_j / r_{ij} \qquad \text{II-6}$$

L'énergie d'extraction de l'électron est donc :

$$E_{extr.} = E_o + k\, q_i + \sum_{i \neq j} q_j / r_{ij} \qquad \text{II-7}$$

.../...

Cette expression est connue sous le nom du modèle à potentiel, elle a été appliquée avec succès à de nombreux composés moléculaires[6,7].

On a constaté que les spectres E.S.C.A., bien que relatifs aux électrons des niveaux profonds d'un atome dans la molécule sont affectés par l'environnement électronique de cet atome : on observe un phénomène de "déplacement" lié à l'état de valence et au degré d'oxydation de l'élément étudié. Ceci est dû au fait que la formation de liaisons modifie tous les niveaux électroniques de l'atome. Cette modification est plus importante en valeur relative pour les électrons de valence, mais elle reste mesurable quel que soit le niveau étudié.

L'examen des spectres de composés homologues permettra donc de relier les potentiels d'ionisation d'un atome donné à la structure du composé, c'est-à-dire à des grandeurs physiques comme les distances inter-atomiques, des effects électroniques de substituants, etc...

Quatre modèles théoriques ont été proposés pour prévoir et interpréter ce phénomène de déplacement chimique[1,8] :

- <u>théorie des orbitales moléculaires</u>.

  La molécule et l'ion obtenu après ionisation sont considérés comme états initial et final auxquels correspondent des énergies totales E_{mol} et E_{ion}. L'énergie du niveau occupé par l'électron est $E = E_{ion} - E_{mol}$. II-8

  Les énergies E_{ion} et $E_{molécule}$ sont calculées par la théorie des orbitales moléculaires. La précision de ce calcul est faible .

.../...

On obtient une meilleure approximation en supposant que les fonctions d'onde décrivant l'ion et la molécule sont les mêmes[9].

- théorie des orbitales atomiques.

Dans ce modèle, on suppose que les atomes existent comme des entités distinctes au sein de la molécule. Les énergies sont alors calculées comme un changement de la valeur propre de l'orbitale atomique, causé par une modification de population dans les orbitales de valence[10,11]. Cette méthode permet en particulier la comparaison des déplacements chimiques d'éléments appartenant à un même groupe de la classification périodique et engagés dans une configuration moléculaire du même type.

- théorie électrostatique.

L'atome est ramené à un modèle électrostatique sphérique[12]. Si l'on retire une charge Δq à la couche de valence, l'énergie potentielle des électrons internes est abaissée de $\Delta E = k\,\Delta q$ ou plus exactement pour tenir compte de l'environnement de l'atome,

$$\Delta E = k\,\Delta q + \Delta V \qquad \text{II-9}$$

La valeur de ΔV est obtenue en additionnant les effets de charge de la molécule et du réseau cristallin.

Dans ce cas $\Delta E = \Delta q \left(\frac{1}{r} - \frac{\alpha}{R}\right)$ II-10

où α est la constante de MADELUNG,

R la distance de l'atome à son plus proche voisin,

r le rayon de l'atome considéré comme sphérique.

La charge atomique peut être évaluée selon la méthode de PAULING en faisant intervenir l'électronégativité des atomes

.../...

voisins

$$q = Q + \sum_n In \qquad \text{II-11}$$

où Q représente la charge formelle de l'atome et $\sum_n In$ la somme des caractères ioniques partiels des liaisons qui font intervenir l'atome considéré.

La charge de l'atome se trouve arbitrairement définie et ne peut être mesurée. Ce modèle ne permet donc que des interprétations limitées. Cependant, à cause de sa grande simplicité, il a été souvent utilisé[13,14].

- modèle thermodynamique.

Un modèle thermodynamique a été proposé par JOLLY[15,16], il présente l'avantage de pouvoir relier les déplacements chimiques à des grandeurs thermodynamiques définies et mesurables.

L'effet photoélectronique est inséré dans un cycle de BORN-HABER et l'énergie correspondant au processus d'ionisation est déterminée à partir de données thermochimiques.

2 - METHODE EXPERIMENTALE.

a) Appareillage.

Un appareil d'E.S.C.A. se compose essentiellement de trois parties :

- une source excitatrice,
- une chambre où l'on introduit l'échantillon,

.../...

- un système d'analyse et de comptage des électrons émis.

Actuellement, deux types de sources sont couramment utilisés en spectroscopie électronique :

- une source de rayonnement ultra-violet constituée en général d'hélium excité, émettant deux radiations d'énergie 21,2 eV et 40,8 eV. Ce système permet une très bonne résolution dans l'étude de la structure fine des niveaux de valence.
- une source de rayonnement X constituée par la raie Kα de l'aluminium d'énergie 1486,6 eV.

La chambre où est introduit l'échantillon est soumise à un vide poussée de 10^{-8} mm Hg.

b) Problèmes particuliers liés à l'étude des composés organiques et organométalliques.

Le choix du niveau de référence lors d'une mesure d'énergie de liaison d'un niveau électronique dans un solide est un problème fondamental. Ce point n'est cependant pas explicitement discuté dans la plupart des travaux.

Pour des composés gazeux le problème est simple : le niveau de référence naturel est celui de l'électron dans le vide qui décrit l'état énergétique d'un électron au repos à l'infini. Le principe de la conservation de l'énergie permet d'écrire la relation suivante :

$$h\nu = E_c + E_b^V + C \qquad \text{II-12}$$

où $h\nu$ est l'énergie de la raie excitatrice,

.../...

E_c l'énergie cinétique de l'électron dans le spectromètre,

E_b^V l'énergie de liaison référée au niveau du vide et

C une constante caractéristique de l'appareillage.

En revanche, pour un solide, l'énergie cinétique d'un électron caractéristique d'un niveau est perturbée lorsque le photoélectron franchit la surface du solide. L'état de référence des énergies est alors le niveau de FERMI. En effet, si l'échantillon est en contact électrique et en équilibre thermodynamique avec le spectromètre, leurs potentiels électrochimiques (donc les niveaux de FERMI) sont égaux. Il est alors facile d'exprimer l'énergie de liaison d'un niveau de l'échantillon par rapport à une référence prise au niveau de FERMI

$$h\nu = E_c + E_b^F + C \qquad \text{II-13}$$

où E_b^F est l'énergie référée au niveau de FERMI,

C est une constante caractéristique de l'appareil.

Si pour un échantillon métallique on a toujours égalisation entre l'énergie du niveau de FERMI du métal et le potentiel du spectromètre, il n'en est pas de même pour des échantillons peu conducteurs tels que des composés organiques ou organométalliques.

Par ailleurs, dans le cas d'un échantillon isolant ou peu conducteur, l'émission d'un grand nombre d'électrons provoque l'apparition de charges positives à sa surface. Ces charges ralentissent les électrons émis. On aura alors dans le spectre un

.../...

déplacement des pics de photoélectrons vers les basses énergies cinétiques.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour corriger cet effet de charge[17]. Ainsi, un étalon d'énergie connue peut être mêlé à l'échantillon utilisé ; le pic relatif au carbone de la vapeur d'huile de la pompe peut être utilisé [18].

Une autre difficulté inhérente aux composés organiques est que les déplacements chimiques sont souvent faibles. Il est alors nécessaire de déconvoluer les massifs des pics relatifs aux différents atomes de carbone d'une même molécule.

3 - ETUDE DES DERIVES DU BENZENE CHROME TRICARBONYLE.

a) Rappels bibliographiques.

La description des liaisons entre un atome métallique et des ligands organiques a fait l'objet de nombreuses publications. C'est essentiellement par des méthodes physicochimiques que l'on a tenté d'élucider la nature de ces liaisons et la structure des composés organométalliques : résonance magnétique nucléaire, spectrométrie de masse, spectroscopie photoélectronique.

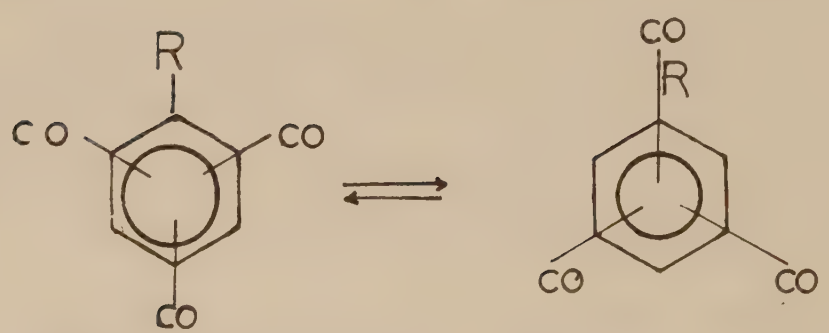
La RMN[19] montre que, quelle que soit la position des protons étudiés par rapport aux substituants donneurs sur le noyau, on observe un blindage des protons du cycle aromatique des complexes par comparaison avec ceux des arènes libres.
Le déplacement chimique est d'environ 2ppm . Ce

.../...

phénomène est attribué à deux facteurs : une réduction du courant paramagnétique du noyau produite par l'introduction des électrons π dans les liaisons carbone-métal et une importante anisotropie diamagnétique du substituant $Cr(CO)_3$ qui augmente la résonance de tous les protons aromatiques. L'effet conjugué de ces deux facteurs est assez important pour provoquer un blindage des protons du cycle.

Un déplacement tout à fait semblable est observé pour les complexes du thiophène[20]. Il traduit la dimunition du courant électronique dans le cycle. L'influence des substituants sur les propriétés électroniques a permis d'étudier les conformations de ces composés[21].

C'est ainsi que des auteurs ont montré qu'il existe deux conformations[22] possibles (I et II) déduites l'une de l'autre dans une rotation de $\frac{\pi}{3}$ du groupement $Cr(CO)_3$.



I II

.../...

L'équilibre est gouverné par le caractère donneur ou accepteur des substituants. Les substituants donneurs d'électrons favorisent la forme écclipsée, alors que les substituants accepteurs favorisent la forme décalée.

L'étude par spectrométrie de masse[23,24] montre que les arènes chrome tricarbonyle sont stables jusqu'à 300°C. La variation linéaire de la constante σ_p de HAMMET avec l'énergie des liaisons M - CO indique que les substituants attracteurs augmentent les potentiels d'ionisation, ce qui suggère qu'il y a déplacement des électrons du cycle vers les orbitales 3d du chrome.

Les arènes métaux carbonyles ont été étudiés par spectroscopie photoélectronique par PIGNATARO[25]. Cet auteur, en étudiant le comportement du chrome hexacarbonyle, du benzène chrome tricarbonyle et du dibenzène chrome, montre que l'effet global produit dans la substitution de 3 CO par le noyau aromatique est un transfert de charges négatives vers l'atome du métal et les groupes carbonyles restants.

Des calculs théoriques[26] indiquent que dans le benzène chrome tricarbonyle, le cycle benzénique doit posséder une charge légèrement positive (+ 0,06) et que le ligand carbonyle avec une charge globale nulle (0,002) doit avoir dans le complexe une polarisation plus importante que dans la molécule libre. L'atome de chrome doit être chargé négativement et on peut prévoir que l'effet ligand→métal est prépondérant dans la liaison entre le chrome et le cycle benzénique.

.../...

b) Résultats et discussion.

Nous avons déterminé les potentiels d'ionisation du carbone (niveau 1S), de l'oxygène (niveau 1S), et du chrome (niveau 3S) dans une série de dérivés du benzène chrome tricarbonyle reportés dans les Tableaux I-1 et I-2, puis nous avons étudié l'influence de différents substituants donneurs ou accepteurs d'électrons sur le comportement de ces dérivés. La source utilisée est la raie Kα de l'aluminium d'énergie 1486,6 eV. Les produits sont refroidis à la température de l'azote liquide pendant l'enregistrement des spectres. Le vide dans l'analyseur est de l'ordre de 10^{-8} mm Hg.

La figure (II-1) montre un spectre obtenu à partir du signal relatif à l'ionisation du niveau 1S du carbone pour le complexe $C_2H_5(C_6H_5)Cr(CO)_3$. La courbe expérimentale peut être déconvoluée en trois pics dont les maxima sont P_1 = 285 eV, P_2 = 286 eV, P_3 = 287,3 eV, valeurs correspondant respectivement aux potentiels d'ionisation des atomes du carbone résiduel, du ligand libre et des groupes CO. L'erreur obtenue sur la surface de la courbe reconstituée par rapport à celle de la courbe expérimentale est de 1,25 %.

Le programme de déconvolution permet également de déterminer les rapports des signaux des différents carbones. Ainsi, dans l'exemple présenté, on obtient un rapport des nombres de carbone dans le ligand benzénique et dans les groupes carbonyles de 84/35 (rapport théorique 8/3). On a constaté que les atomes de carbone du ligand aromatique substitué $R\text{-}C_6H_5$ ne peuvent être différentiés.

Nous avons reporté dans le Tableau (II-1) les valeurs des potentiels d'ionisation C_{1S} pour les carbones des ligands organi-

.../...

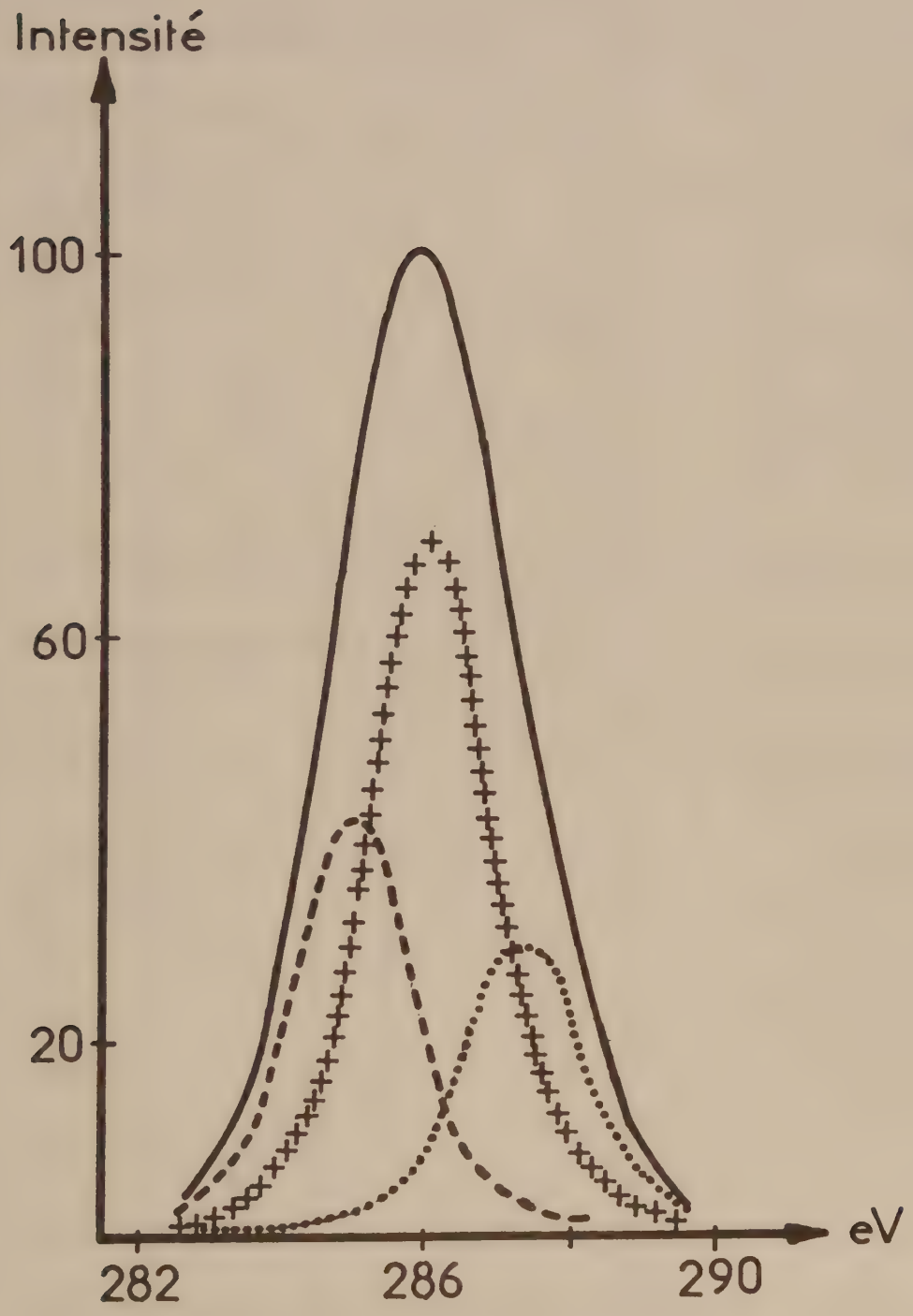


FIG. II-1 - Déconvolution du pic d'ionisation du carbone 1S de l'éthylbenzène chrome tricarbonyle.

Pic global,
Carbone résiduel,
Carbone de l'éthylbenzène,
Carbone des carbonyls.

	COMPOSES	P.I. C_{1S} ($R\text{-}C_6H_5$)	P.I. C_{1S} (CO)	P.I. O_{1S}	P.I. Cr_{3S}
1	$C_6H_5Cr(CO)_3$	286	287,2	533,3	76,7
2	$CH_3(C_6H_5)Cr(CO)_3$	287	288,4	534,3	76,3
3	$C_2H_5(C_6H_5)Cr(CO)_3$	286	287,3	533,1	76,6
4	$nC_3H_7(C_6H_5)Cr(CO)_3$	285,8	286,8	532,8	76,3
5	$1,2(CH_3)_2(C_6H_4)Cr(CO)_3$	286,7	287,9	533,6	76,5
6	$1,2,3(CH_3)_3(C_6H_3)Cr(CO)_3$	285,5	286,6	532,6	75,4
7	$1,3,5(CH_3)_3(C_6H_3)Cr(CO)_3$	286,8	288,3	534,2	76,5
8	$F\text{-}C_6H_5Cr(CO)_3$	287,6	288,8	535,5	77,8
9	$Cl\text{-}C_6H_5Cr(CO)_3$	286,2	287,5	533,4	77,0
10	$CH_3O(C_6H_5)Cr(CO)_3$	286,8	288,4	534,4	77,2
11	$Cr(CO)_6$		287,9	534,8	

TABLEAU II-1 - Potentiels d'ionisation (eV) mesurés par rapport au niveau de FERMI.

	COMPOSES	P.I. C_{1S} ($R-C_6H_5$)	P.I. C_{1S} (CO)	P.I. O_{1S}	P.I. Cr_{3S}
1	$C_6H_6Cr(CO)_3$	286	287,2	533,3	76,7
2	$CH_3(C_6H_5)Cr(CO)_3$	286,4	287,8	533,7	75,7
3	$C_2H_5(C_6H_5)Cr(CO)_3$	286	287,3	533,1	76,6
4	$nC_3H_7(C_6H_5)Cr(CO)_3$	285,7	286,7	532,7	76,2
5	$1,2(CH_3)_2(C_6H_4)Cr(CO)_3$	286	287,2	532,9	75,8
6	$1,2,3(CH_3)_3(C_6H_3)Cr(CO)_3$	286,2	287,3	533,3	76,1
7	$1,3,5(CH_3)_3(C_6H_3)Cr(CO)_3$	286,4	287,9	533,8	76,1
8	$F-C_6H_5\ Cr(CO)_3$	286	287,3	534	76,3
9	$Cl\ C_6H_5Cr(CO)_3$	285,7	287	532,9	76,6
10	$CH_3O\ C_6H_5Cr(CO)_3$	286,1	287,7	533,7	76,5
11	$Cr(CO)_6$		286,9	533,8	

TABLEAU II-2 - Potentiels d'ionisation (eV) déterminés par rapport au potentiel du carbone résiduel : 285 eV.

ques et des groupes CO, obtenues après déconvolution, ainsi que les potentiels d'ionisation O_{1S}, Cr_{3S}.

Ces valeurs sont données par rapport au niveau de FERMI. Cependant, l'exploitation des données expérimentales montrant une variation du potentiel d'ionisation du carbone résiduel d'un composé à l'autre, il nous a paru préférable de recalculer les valeurs du Tableau I en prenant comme référence un même potentiel de 285 eV pour le potentiel du carbone résiduel. On compense ainsi les effets de charge différents sur les composés étudiés dans le spectromètre. Le nouvel ensemble de valeurs est donné dans le Tableau (II-2).

Les valeurs des potentiels d'ionisation de l'oxygène des groupes CO reportées dans le Tableau (II-2) montrent que l'effet produit par le cycle aromatique est un transfert de charges négatives vers l'atome métallique et les groupes carbonyles. On constate en effet une diminution de ces potentiels d'ionisation quand on passe de $Cr(CO)_6$ à $C_6H_6Cr(CO)_3$. Cette tendance est plus favorisée quand les substituants portés par le cycle aromatique sont électron-donneurs, par exemple :

$C_6H_6Cr(CO)_3$: 533,3 eV , C_2H_5-$C_6H_5Cr(CO)_3$: 533,1 eV.

Nous avons représenté sur la figure (II-2) la variation des potentiels d'ionisation du carbone 1S, de l'oxygène 1S et du chrome 3S des composés étudiés en fonction de la constante σ_p^+ de HAMMET des substituants sur le cycle benzénique[27].

.../...

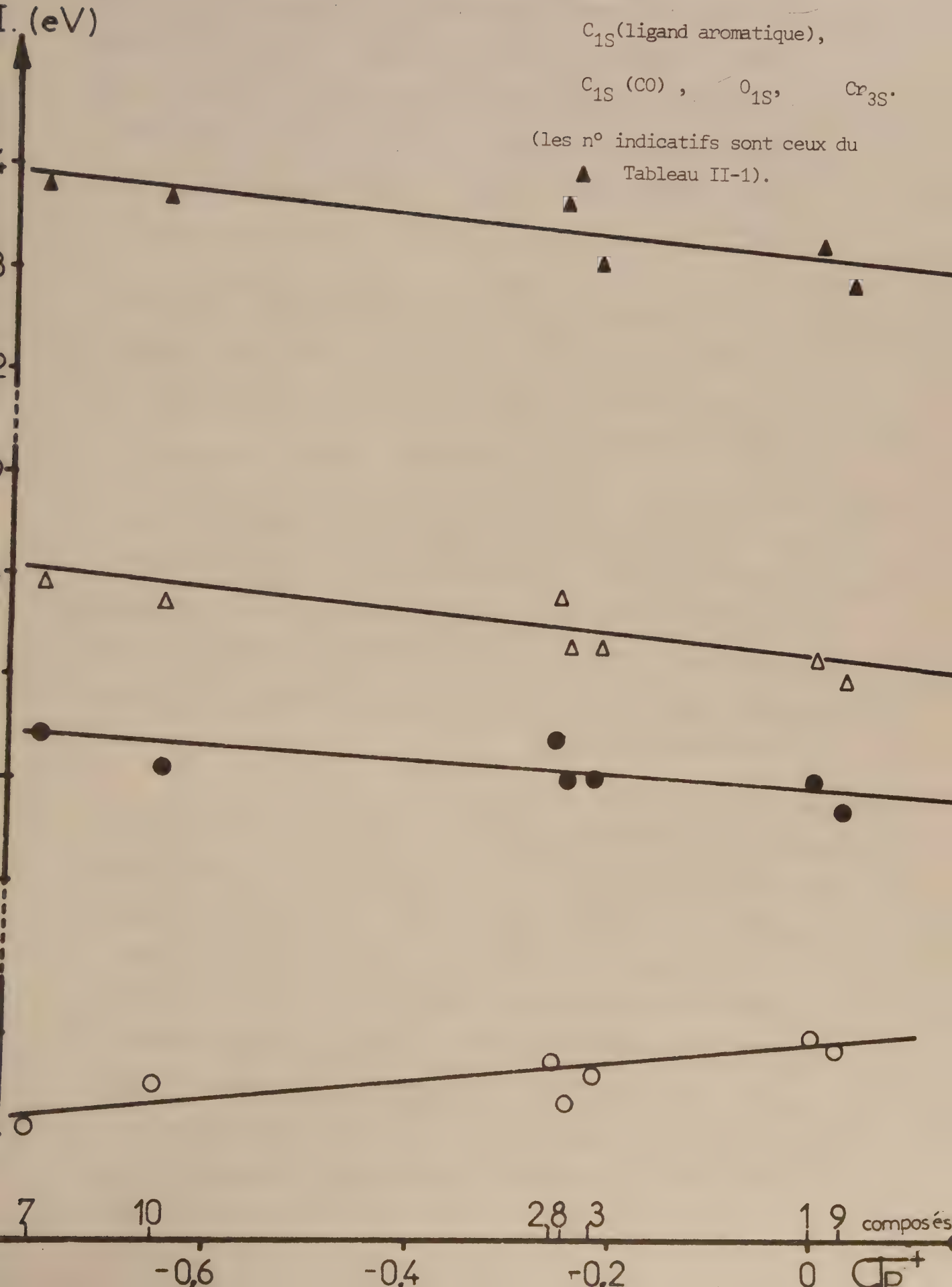
FIG. II-2

Corrélations entre les potentiels d'ionisation et les constantes σ_p de HAMMET.

C_{1S}(ligand aromatique),

C_{1S} (CO) , O_{1S}, Cr_{3S}.

(les n° indicatifs sont ceux du Tableau II-1).



D'une façon générale, les potentiels d'ionisation des atomes de carbone des ligands aromatiques et des groupes carbonyles et des atomes d'oxygène des groupes CO augmentent avec le caractère électron donneur des substituants, c'est-à-dire quand σ_p^+ diminue (de droite à gauche sur la Fig. (II-2). Par contre, on constate une nette tendance à une diminution du potentiel d'ionisation du chrome 3S.

Ces résultats sont en accord avec les calculs théoriques de DABARD[26] qui prévoient que pour le benzène chrome tricarbonyle, l'atome de chrome se trouve plus riche en électrons que pour le chrome hexacarbonyle.

La conclusion la plus évidente est que lorsque le pouvoir donneur des substituants augmente, l'atome devient plus négatif (le potentiel d'ionisation diminue). Mais cette évolution peut avoir deux causes : transfert électronique ligand aromatique ⟶métal ou renforcement de la liaison CO⟶Cr et déplacement vers le chrome des électrons de liaison.

Si la première hypothèse est la bonne, la charge négative acquise par le chrome l'est au dépens du cycle. La diminution du potentiel d'ionisation Cr_{3S} doit donc s'accompagner d'une augmentation de C_{Ar} 1S. Il est clair sur la figure (II-2) que ces deux potentiels varient en sens inverse. Quand le pouvoir donneur de substituant augmente (ou quand son pouvoir attracteur diminue) la perte d'électrons par le cycle aromatique, par cession au chrome est plus importante que ce qu'il en est récupéré au dépens du substituant et le potentiel d'ionisation C_{Ar} 1S augmente. On pour-

.../...

rait alors s'attendre à voir dans le même temps diminuer le potentiel d'au moins un des atomes des ligands CO. Or, il n'en est rien, la figure (II-2) montre que les potentiels de C_{Ar} 1S, C_{CO} 1S et O_{CO} 1S varient dans le même sens et même que ceux de C_{CO} 1S et O_{CO} 1S varient très parallèlement, ce qui semble indiquer que leurs charges suivent des variations très semblables. Il faut donc admettre que l'accentuation du transfert cycle⟶métal s'accompagne également d'une augmentation du transfert CO⟶métal. DABARD a montré que le retour π métal⟶cycle est peu important[26] donc on peut interpréter ceci de la façon suivante : quand le transfert cycle⟶chrome s'accentue, c'est la rétrodonation métal⟶ CO qui doit s'accentuer. Si tel est le cas, l'effet attracteur π du groupe CO doit être diminué et par suite les doublets de CO devenir plus disponibles pour la liaison CO⟶Cr. Si le deuxième effet l'emporte sur le premier, il s'ensuit que les potentiels C_{Ar} 1S et C_{CO} 1S varient dans le même sens. On peut tenter de confirmer ce fait en examinant les fréquences de vibrations des groupes CO[27]. Ces fréquences sont rassemblées dans le Tableau (II-3).

Si la liaison Cr-CO se renforce, la polarisation du groupe CO doit s'accentuer et par suite la fréquence de vibration diminuer. Si donc on a sur le noyau aromatique un substituant très donneur, on doit observer pour CO une fréquence faible et réciproquement. On constate qu'il en est bien ainsi dans le Tableau (II-3).

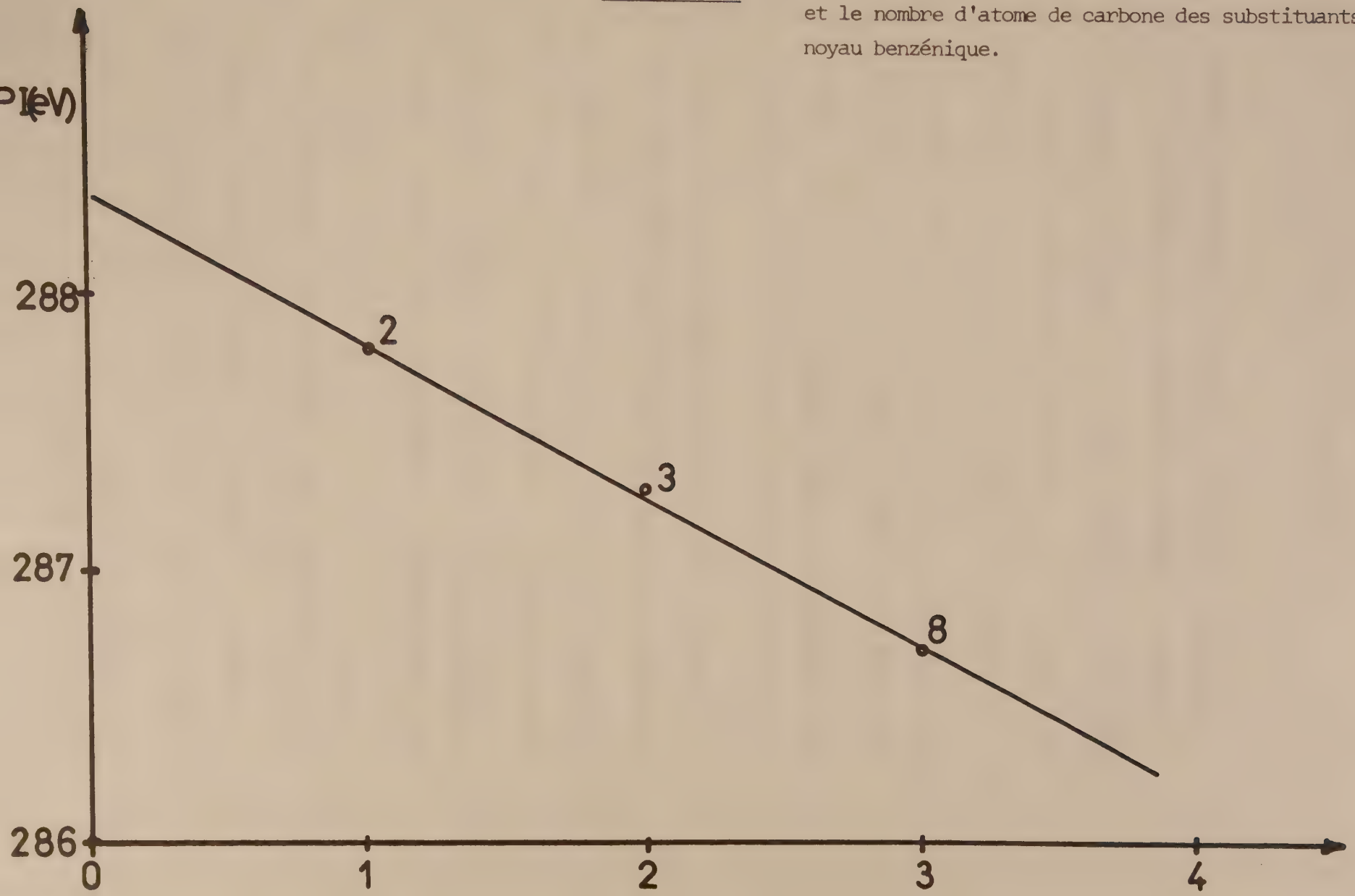
Enfin, nous avons obtenu une corrélation linéaire (figure II-3) entre les potentiels d'ionisation du carbone (1S) et le nombre d'atomes de carbone des substituants portés par le noyau aromatique.

COMPOSES	ν C = O	
$C_6H_6Cr(CO)_3$	1 922,3	1 988,7
CH_3-C_6H_5 $Cr(CO)_3$	1 916,3	1 982,7
C_2H_5-C_6H_5 $Cr(CO)_3$	1 918	1 986
n-propyl C_6H_5 $Cr(CO)_3$	1 915	1 984,8
F-C_6H_5 $Cr(CO)_3$	1 934	1 995,5
MeO-C_6H_5 $Cr(CO)_3$	1 935,2	1 996,5
$Cr(CO)_6$	1 992,1	

TABLEAU II-3 - Fréquences de vibration ν C = O.

Les composés sont en solution dans le cyclo hexane.

FIG. II-3 - Corrélations entre les potentiels d'ionisation et le nombre d'atome de carbone des substituants du noyau benzénique.



B I B L I O G R A P H I E D U C H A P I T R E I I

1 - K. SIEGBAHN, C. NORDLING, A. FAHLMAN, R. NORDBERG, K. HAMRIN, J. HEDMAN, G. JOHANSSON, T. BERGMARK, S.E. KARLSSON, Ann. Phys., 3 (1968), 281.

2 - T.L. JAMES, J. Chem. Educ., 48 (1971) 712.

3 - J.M. HERCULES, Ann. Chem., 44 (1972), 106 R.

4 - A.D. BAKER, D.P. MAY, D.W. TURNER, J. Chem. Soc. B (1968), 22.

5 - D.C. FROST, C.A. Mc. DOWELL, D.A. VROOM, Proceeding of the Royal Society, vol. A (1967), 296.

6 - W. GELIUS, Physica Scripta, 9 (1974), 133.

7 - D.A. SHIRLEY, Adv. Chem. Phys. 23 (1973), 85.

8 - G. MAVEL, Chimie et Industrie, 104 (1971), 2001.

9 - T. KOOPMANS, Physica, 1, (1933), 104.

10 - F.O. ELLISON, L.L. LARCOM, Chem. Phys. Lett., 10 (1971), 180.

.../...

11 - F.O. ELLISON, L.L. LARCOM,
Chem. Phys. Lett., 13 (1972), 399.

12 - R. NORDBERG, A. ALBRIDGE, T. BERGMARK, V.E. ERICKSON, J. HEDMAN,
C. NORDLING, B.J. LINDBERG, K. SIEGBAHN,
Arkiv. Kemi., 28 (1967), 257.

13 - D. M. HENDRICKSON, W.L. JOLLY, J.M. HOLLANDER,
J. Chem. Phys., 49 (1968), 3315.

14 - J. WYATT, I. HILLIER, J. CONNOR, M. BARBER et W. SAUNDERS,
J. Chem. Phys., 54 (1970), 5311.

15 - W.L. JOLLY, D.H. HENDRICKSON,
J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970), 1823.

16 - D.C. FROSI, C.A. Mc. DOWELL, I. WOOLSEY, F.G. HERRING,
Chem. Phys. Lett., 13 (1972), 391.

17 - G. JOHANSSON, J. HEDMAN, A. BERNDISSON, M. KLASSON, R. NILSON,
J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenomena, 2 (1973), 295.

18 - J.P. CONTOUR, G. MOUVIER,
J. Elect. Spectrosc. Relat. Phenomena, 7 (1975), 85.

19 - C. SEGARD, B. ROQUES, C. POMMIER, G. GUIOCHON,
Analytical Chemistry, 43 (1971), 1146.

.../...

20 - R. GUILARD, J. TIROUFLET, P. FOURNARI,
J. Organometal. Chem., 33 (1971), 195.

21 - B. ROQUES, C. SEGARD, S. COMBRISSON, F. MEHRLI,
J. Organometal. Chem., 73 (1974), 327.

22 - R.V. EMANUEL, E.W. RANDALL,
J. Chem. Soc. (A), (1969), 3002.

23 - J.R. GILBERT, W.P. LEACH, J.R. MILLER,
J. Organometal. Chem., 49 (1973), 219.

24 - S. PIGNATARO, F.P. LOSSING,
J. Organometal. Chem., 10 (1967), 531.

25 - S. PIGNATARO, A. FOFFANI, G. DISTEFANO,
Chem. Phys. Letters, 20 (1973), 350.

26 - G. JAOUEN, R. DABARD,
J. Organometal.,72 (1974), 377.

27 - C.G. SWAIN, E.C. LUPTON,
J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968), 4320.

28 - C. AZOKPOTA, Y. LIMOUZIN, J.C. MAIRE, C. POMMIER,
J. Organometal. Chem. (sous presse).

CONCLUSION SUR LA 1ÈRE PARTIE

Nous avons vérifié dans l'étude par spectrométrie électronique que la liaison entre un atome métallique et un ligand aromatique se fait par l'intermédiaire du système d'électrons π du cycle et est la superposition de deux transferts métal⟶ligand et ligand⟶métal. Un substituant donneur d'électron présent sur le cycle favorise la formation et la stabilité du complexe organométallique.

Tout facteur qui modifie la densité en électron π sur le noyau benzénique aura donc une influence sur l'ensemble des liaisons dans les complexes benzène chrome tricarbonyle. Ainsi, la densité électronique sur les atomes de carbone et d'oxygène des groupe CO sont aussi affectés par la présence de substituants donneurs ou accepteurs d'électrons.

D'autre part, le groupement $Cr(CO)_3$ a globalement vis à vis du cycle benzénique un effet attracteur d'électrons. Nous avons alors montré qu'il restait sur ce cycle une densité électronique suffisante pour permettre la formation de complexes par "transfert de charges" entre les dérivés du benzène chrome tricarbonyle et des accepteurs forts d'électrons. Ces complexes sont évidemment moins stables que ceux formés par les arènes libres, mais peuvent être mis en évidence par chromatographie en phase gazeuse. Là, encore, le caractère donneur des substituants portés par le noyau benzénique influence la stabilité de ces complexes intermoléculaires.

2ÈME PARTIE

ETUDE DE LA STRUCTURE ET DES TRANSITIONS DE PHASES DE COMPOSES ORGANOMETALLIQUES π SOLIDES

CHAPITRE III

ETUDE CALORIMETRIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE

1 - GENERALITES SUR LES TRANSITIONS DE PHASE DANS LES SOLIDES.

a) Classification des transitions de phases.

On appelle transition de phase, toute modification de la nature physique de l'état d'un corps ou tout changement intervenant dans la structure d'un solide. Généralement une transition de phase à l'état solide s'accompagne d'une modification du réseau cristallin et de sa symétrie.

La variation de certaines propriétés physiques du solide en fonction de la température présente alors une discontinuité. C'est le cas de la sublimation ou de la fusion des solides.

Cependant, d'autres types de transitions n'apparaîssent que par l'étude approfondie des propriétés thermodynamiques ou mécaniques du solide, c'est le cas des transitions ferromagnétiques.

Plusieurs types de classification ont été proposés pour ces différents changements de phase :

- classification cinétique[1]
- classification structurale[2][3]
- classification thermochimique[4]
- classification thermodynamique[5].

.../...

Ce dernier type, s'appuyant sur des arguments thermodynamiques est le plus généralement utilisé. Il distingue alors des transitions de premier ordre, du deuxième ordre, de $n^{ième}$ ordre (ou espèce).

Selon EHRENFEST[5], une transition est dite de premier ordre, lorsque la fonction d'état, énergie libre G(p,V,T) est continue, alors que ses dérivées premières sont discontinues (Fig. III-1).

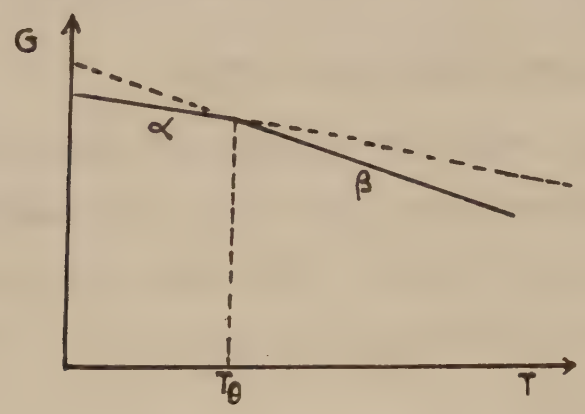


FIG. III-1 - Variation de l'énergie libre G en fonction de la température.

L'énergie libre G diminue lorsque la température augmente. A la température de transition T_θ, les 2 phases α et β coexistent. De part et d'autre de cette température, la phase stable est celle ayant l'énergie libre la plus faible (α pour $T < T_\theta$, β pour $T > T_\theta$).

L'entropie S étant la dérivé $(-\frac{\partial G}{\partial T})_p$ augmente avec la température, mais présente une discontinuité pour $T = T_\theta$. Il en est de même pour le volume molaire V et pour l'enthalpie H définis par

$$V = (\frac{\partial G}{\partial p})_T \qquad \text{(III-1)}$$

.../...

$$H = \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right)_p \qquad \text{(III-2)}$$

Lors d'une transition de seconde espèce, la fonction G et les dérivées premières sont continues, mais les dérivées secondes sont discontinues. Ainsi, la chaleur spécifique C_p, la compressibilité β, le coefficient de dilation thermique α_V sont discontinus. Ces grandeurs étant définies par :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T} \qquad \text{(III-3)}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\beta V \qquad \text{(III-4)}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \alpha_V . V \qquad \text{(III-5)}$$

Enfin, dans une transition d'ordre n, la dérivée $n^{ième}$ de G sera discontinue et la variation de la dérivée $(n-1)^{ième}$ présentera un point anguleux.

Bien que ces relations soient souvent reproduites dans des publications, il est facile de constater combien les conditions sont mal appliquées. En effet, plusieurs corollaires sont souvent oubliés.

Par exemple, il est évident que la forme structurale qui existe au-dessus de la température de transition a une entropie

.../...

supérieure à celle qui existe au-dessous de la température de transition : Ceci est une conséquence de la relation

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S.$$

De plus, dans les conditions de stabilité thermodynamique, la phase la plus stable doit avoir une énergie libre plus faible.

Cependant, on trouve actuellement encore des tables qui indiquent pour la forme existante au-dessus de la température de transition une entropie plus faible, ce qui conduit à des variations d'enthalpies négatives en allant des basses vers les hautes températures. Un exemple peut être trouvé dans l'article de PISTORIUS[6] ou celui de DARNELL[7].

Si les transitions de 1ère espèce sont les plus fréquentes, celles de 2ème espèce présentent le plus d'intérêt du point de vue de l'évolution structurale du composé au cours de la transition.

b) Transition de phase de seconde espèce.

D'une façon générale, une transition de première espèce entre solides se fait avec un changement brusque du réseau cristallin. Au point de transition, le corps est en état d'équilibre sous deux formes différentes.

Dans une transition de deuxième espèce, le changement de la disposition des atomes dans le réseau s'effectue de manière continue ; seule la symétrie du réseau varie brutalement au passage de la

.../...

température de transition. La symétrie de l'une des phases est plus élevée que la symétrie de l'autre. Dans la majorité des cas, la phase la plus symétrique correspond à la température plus élevée, et la phase la moins symétrique à la température plus basse.

Le changement de symétrie peut être lié au changement de l'ordre dans le cristal, on parle alors de transition ordre-désordre. Une transition de seconde espèce d'un état ordonné à un état désordonné a toujours lieu lors d'une augmentation de température. Néanmoins, cette règle n'est pas une loi thermodynamique et peut donc admettre des exceptions.

Pour montrer qu'au point de transition de seconde espèce, la chaleur spécifique fait un saut, des modèles mathématiques ont été proposés pour calculer l'équation de la chaleur spécifique en fonction de la température de transition et de l'ordre dans le cristal. Ce modèle est connu sous le nom de théorie de LANDAU[8].

Selon cette théorie, on peut représenter le potentiel thermodynamique Φ du cristal comme une fonction de p, T, η (pression, température, ordre dans le cristal). La nature de la variable η est différente de celle de P, T : la pression et la température peuvent être données d'une manière arbitraire alors que η est déterminée par la condition de minimum de Φ à p et T données.

Au voisinage du point de transition, on peut développer $\Phi_{(p,T,\eta)}$ en série suivant les puissances de η :

$$\Phi_{(p,T,\ )} = \Phi_o + \alpha\eta + A\eta^2 + B\eta^3 + C\eta^4 + \ldots \qquad \text{(III-6)}$$

.../...

où les coefficients α, A, B, C, ... sont des fonction de p, T.

A partir de ce modèle, on peut montrer que l'entropie S au voisinage du point de transition est donnée par :

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = S_o - \frac{\partial A}{\partial T}\,\eta^2 \qquad \text{(III-7)}$$

Pour la phase symétrique où $\eta = 0$

$$S = S_o \qquad \text{(III-8)}$$

alors que pour la phase dissymétrique

$$S = S_o + \frac{A}{2C}\,\frac{\partial A}{\partial T} = S_o + \frac{a^2}{2C}\,(T-T_c) \qquad \text{(III-9)}$$

où T_c est la température de transition et $a = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{T=T_c}$.
La variation de S est donc bien continue au passage de $T=T_c$.

Par contre, pour la chaleur spécifique définie par

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

- dans la phase symétrique $C_p = C_p^\circ$ (III-10)

- dans la phase non symétrique $C_p = C_p^\circ + \frac{a^2 T_c}{2C}$ (III-11)

On observe donc une discontinuité de C_p au voisinage du point de transition.

.../...

Comme la chaleur spécifique C_p, le coefficient de dilatation volumique et la compressibilité qui sont des dérivées secondes de G, sont discontinues au passage de la température de transition de 2ème espèce.

c) But du travail.

Les travaux publiés jusqu'alors sur la structure des composés organométalliques π, comme en particulier les métallocènes, font apparaître que ces composés présentent à l'état solide des transitions qui sont des transitions de 2ème ordre[9,10]. Nous avons alors essayé de mettre en évidence ces transitions et préciser leur nature dans une étude systématique des métallocènes et de composés de structure voisine. Pour cela nous avons d'une part déterminé les courbes de chaleur spécifique et d'autre part étudié l'évolution des paramètres cristallins de ces solides.

2 - METHODES EXPERIMENTALES.

a) Analyse thermique différentielle.

Selon la classification de EHRENFEST, au point de transition de seconde espèce, les fonctions thermodynamiques telles que l'entropie, le volume, l'enthalpie restent continus. La différence fondamentale entre les transitions de première et seconde espèce, est que ces dernières ne sont accompagnées ni d'émission, ni d'absorption de chaleur.

.../...

L'analyse thermique différentielle (A.T.D.) permet donc de préciser la nature d'une transition :

- pour une transition de 1er ordre, apparaît un "pic" endo ou exothermique correspondant à la chaleur latente de changement de phase.
- pour une transition d'ordre supérieur, on observe seulement un changement de pente de la ligne de base, correspondant à une variation supplémentaire de la capacité calorifique de l'échantillon au passage de la température de transition. En général, ces variations sont trop faibles pour pouvoir être décelées avec une précision convenable.

Les courbes d'A.T.D. ont été enregistrées avec un calorimètre M.C.B. (Arion, GRENOBLE) en refroidissant ou en réchauffant l'échantillon à des vitesses comprises entre 0,1 K/mn et 5° K/mn.

b) Mesure des chaleurs spécifiques.

La connaissance de la variation de chaleur spécifique d'un solide avec la température est intéressante, dans la mesure où elle permet de mieux préciser la nature des changements de phase à l'état solide et plus particulièrement les transitions ordre-désordre qui s'observent difficillement par analyse thermique.

En général, les mesures précises de C_p sont très longues et difficiles à réaliser. Elles sont essentiellement effectuées avec des calorimètres adiabatiques de types divers[11-14]. Parmi les plus précis, on peut noter le calorimètre sphérique adiabatique de SCHMIDT[15]

.../...

avec lequel la précision peut atteindre 0,5 %. Des mesures rapides et plus commodes de C_p peuvent être réalisées avec des calorimètres isothermes en utilisant la méthode à chute[16-19]. Cependant, ceux-ci présentent un certain nombre de défauts qui en limitent la précision (mesure absolue des températures, références, corrections, etc...)

D'autres méthodes font appel à une comparaison avec un échantillon de chaleur spécifique connue[20-21]. Ces méthodes sont rapides et commodes, mais considérées comme peu précises car les effets observés sont souvent faibles et peu reproductibles.

Dans la mesure où nous voulions effectuer une recherche systématique des transitions de phase dans les solides moléculaires organométalliques, il nous fallait trouver une méthode rapide d'investigation. Celle mise au point par BARBERI[22], bien que moins précise qu'une méthode adiabatique semblait répondre à nos préoccupations.

L'appareil est un microcalorimètre M.C.B. (Arion, GRENOBLE) dont le principe d'utilisation à la mesure des chaleurs spécifiques peut être rappelé brièvement[22-23] (voir annexe II) et est schématisé sur la Fig. (III-2).

Le calorimètre est équipé de 2 cellules identiques, l'une vide, l'autre contenant l'échantillon à étudier. L'équilibre thermique étant atteint (Fig. III-2a), on effectue un chauffage permanent dans la cellule en envoyant un courant d'intensité constante dans la résistance d'étalonnage placée sous cette cellule. Très rapidement un nouvel équilibre thermique est atteint dans lequel les deux

.../...

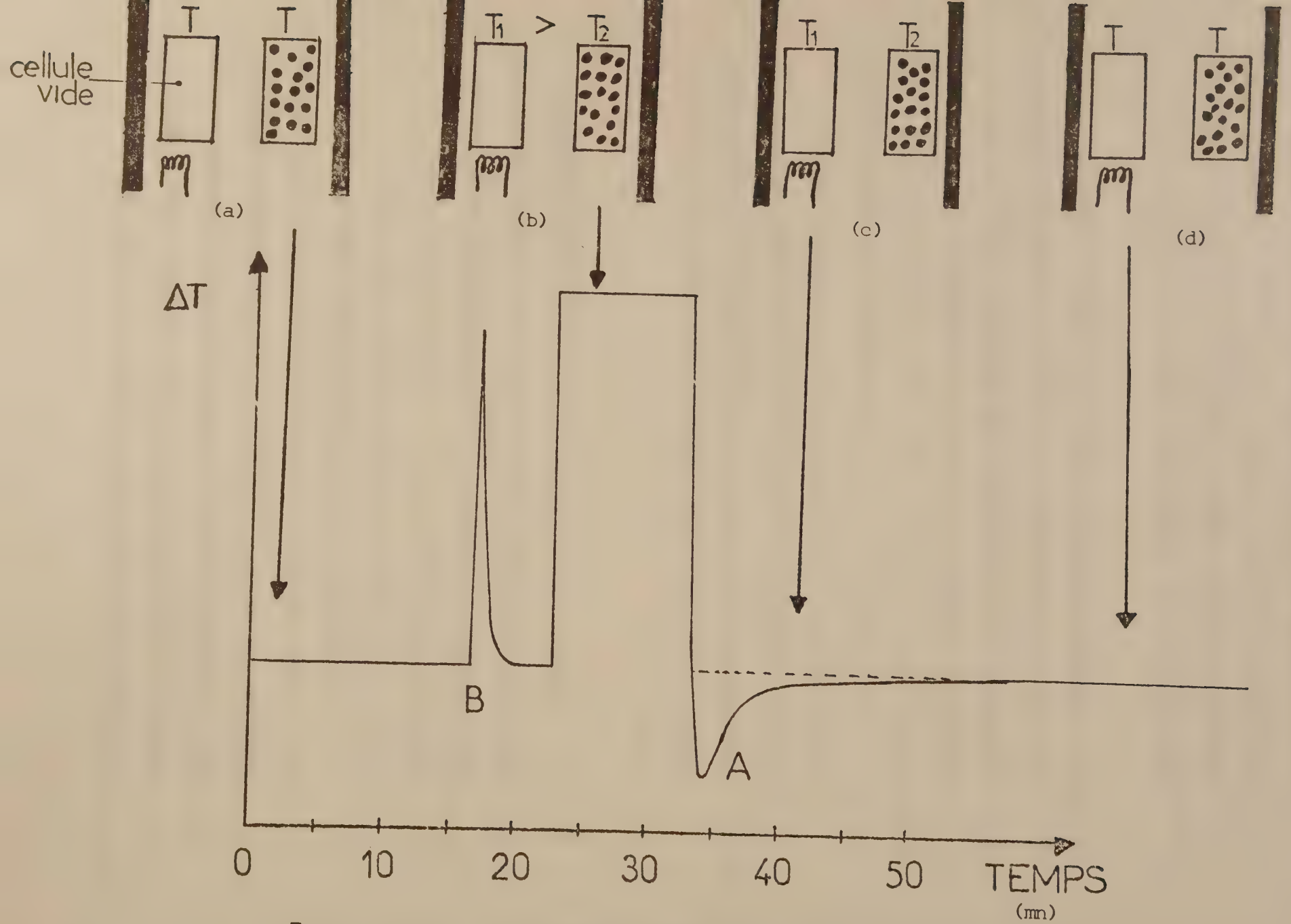


FIG. III-2 - Principe de la mesure des chaleurs spécifiques.

cellules sont à des températures constantes mais non égales (Fig. III-2^{b}). Lorsque l'on interrompt le chauffage, les deux cellules tendent à revenir à la température T de l'enceinte. La cellule contenant l'échantillon a une capacité calorifique très supérieure à celle de la cellule vide et revient à la température initiale plus lentement. Ceci se traduit par un pic négatif sur l'enregistrement (Fig. III-2^{c}). La surface de ce pic est proportionnelle à la capacité calorifique de l'échantillon, c'est-à-dire à la chaleur spécifique du composé étudié. Un système d'étalonnage permet de déterminer le facteur de réponse du fluxmètre, et traduire la surface du pic en quantité de chaleur.

c) Mesures radiocristallographiques.

Lorsqu'on connaît la structure d'un solide cristallisé, il est possible de confirmer une transition observée par les méthodes thermiques, c'est-à-dire l'analyse thermique différentielle et la calorimétrie en étudiant la variation des paramètres de la maille en fonction de la température par une méthode radiocristallographique.

Nous avons vu qu'une transition de première espèce s'accompagne d'un changement de la nature du réseau cristallin du solide : ceci peut être mis facilement en évidence en comparant les diagrammes de diffraction des rayons X par le solide en poudre obtenus au-dessous et au-dessus de la température de transition.

Par contre, lors d'une transition d'ordre supérieur, il n'y a plus de discontinuité dans l'évolution du volume molaire, mais

.../...

dans le coefficient de dilatation volumique

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT} \qquad \text{(III-12)}$$

On peut montrer que ce coefficient est relié aux coefficients de dilatation linéaire α_a, α_b, α_c dans les directions des axes cristallographiques du réseau.

Dans le cas par exemple d'une maille monoclinique définie par les paramètres a, b, c, β et contenant n molécules par maille, on a

$$V = \frac{1}{n} \; a\, b\, c \sin\beta \qquad \text{(III-13)}$$

$$\text{ou} \quad \frac{dV}{dT} = \frac{1}{n}\left(\frac{da}{dT} b\, c \sin\beta + \frac{db}{dT} a\, c \sin\beta + \frac{dc}{dT} a\, b \sin\beta + \frac{d\beta}{dT} a\, b\, c \cos \right.$$

(III-14)

Les coefficients de dilatation linéaire et angulaire sont définis par

$$\alpha_a = \frac{1}{a}\frac{da}{dT}, \quad \alpha_b = \frac{1}{b}\frac{db}{dT}, \quad \alpha_c = \frac{1}{c}\frac{dc}{dT}, \quad \alpha_\beta = \frac{1}{tg\beta}\frac{d\beta}{dT} \qquad \text{(III-15)}$$

En combinant les équations (III-15), (III-14), (III-12), il vient :

$$\alpha_v = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c + \alpha_\beta \qquad \text{(III-16)}$$

Si la variation de α_v est discontinue en fonction de T, cela impli-

.../...

que que l'un au moins des coefficients de dilatation linéaire ou angulaire a aussi une variation discontinue. Par mesure radiocristallographique, on a directement les distances inter-réticulaires $d_{(hkl)}$.

Lors d'une transition, les courbes $d_{hkl} = f(T)$ présenteront une discontinuité (transition du 1er ordre) ou un point anguleux (transition de 2ème ordre).

Lorsqu'on fait varier la température du cristal de ΔT, la distance inter réticulaire entre les plans hkl subit une variation Δd_{hkl}. La détermination expérimentale de cette variation permet de calculer le coefficient de dilatation α_{hkl} dans la direction hkl par la relation

$$\alpha_{hkl} = \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl} . \Delta T} = - \frac{\Delta \theta}{\Delta T} \text{ cotg } \theta_{hkl} \qquad \text{(III-17)}$$

où θ_{hkl} est l'angle de BRAGG relatif à la famille de plans h,k,l. En supposant que la dilatation est linéaire entre 2 températures T_1 et T_2, α_{hkl} s'exprime directement en fonction des angles θ_1 et θ_2 mesurés aux températures T_1 et T_2.

$$\alpha_{hkl} = \frac{2 . (\text{Sin } \theta_1 - \text{Sin } \theta_2)}{(T_2 - T_1) (\text{Sin } \theta_1 + \text{Sin } \theta_2)} \qquad \text{(III-18)}$$

Les spectres de diffraction ont été enregistrés à l'aide d'un ensemble diffractométrique adapté à l'étude très précise des déplacements angulaires des pics de diffraction (voir annexe II).

.../...

3 - RESULTATS ET DISCUSSION.

L'étude de la structure du ferrocène entreprise par différents auteurs[9,10] a mis en évidence que ce composé est désordonné à température ambiante et présente une transition de phase à basse température.

Nous avons alors envisagé une étude systématique des composés organométalliques π du même type (métallocènes $M(C_5H_5)_2$) ou de composés de structure moléculaire voisine tels que le dibenzène chrome $(C_6H_6)_2Cr$ et les arènes chrome tricarbonyle.

3-1 - Le ferrocène $(C_5H_5)_2$ Fe.

a) Rappels bibliographiques.

Peu après la découverte de ce composé, les études réalisées à température ambiante par diffraction des rayons X montrent que le ferrocène cristallise dans le système monoclinique[24] avec deux molécules par maille. DUNITZ, ORGEL, RICH[25] indiquent alors une configuration anti prismatique de la molécule (système D_{5d}). L'étude par diffraction des neutrons[26] a confirmé cette structure et montré un désordre dans lequel les deux configurations anti prismatiques (Fig. III-3) sont dans les proportions 2/3 et 1/3.

L'étude thermodynamique réalisée par EDWARDS[9] montre que la courbe de chaleur spécifique présente entre 130 et 220 K une anomalie composée d'un pic principal à 163,9 K et d'un pic secondaire à 169 K. Les auteurs ont attribué cet accident à l'existence d'une transition de seconde espèce ordre-désordre incomplète, affectant la position des cycles C_5H_5,

.../...

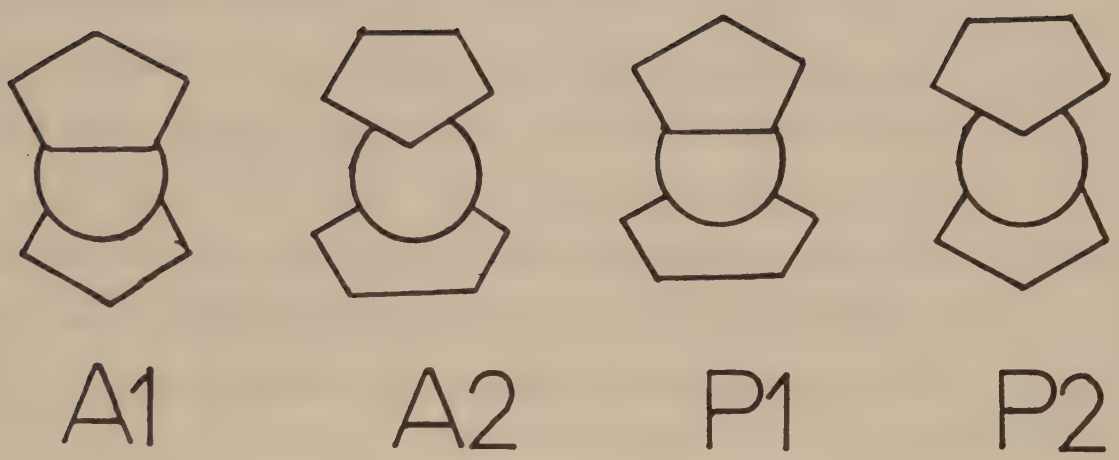


FIG. III-3 - Différentes configurations possibles d'une molécule de métallocène dans un réseau cristallin.

ceux-ci pouvant prendre dans le cristal deux orientations se déduisant l'une de l'autre par rotation de $\frac{\pi}{5}$.

Cependant, aucune explication satisfaisante n'a pu être fournie concernant l'existence des deux maxima sur la courbe de chaleur spécifique du ferrocène.

Dans une récente étude[10], les variations des paramètres de la maille ainsi que des coefficients de dilatation ont été présentées. A 164°K les paramètres a, b, c subissent une discontinuité et la maille devient triclinique en dessous de cette température. Cependant, on observe par ailleurs une variation anormale du volume de la maille entre 164 K et 220°K, pouvant être interprétée comme une réorganisation de la structure par un processus continu de type ordre-désordre.

Dans cette hypothèse, la courbe complexe de chaleur spécifique du ferrocène[9] peut être expliquée par la superposition, dans un même intervalle de température, de 2 transitions, l'une de première espèce, l'autre d'ordre supérieur.

b) Nos résultats.

Nous avons confirmé l'existence d'une transition de premier ordre à 164 K par analyse thermique différentielle. La variation d'enthalpie correspondante a été déterminée :

$$\Delta H = 841 \ J.K.^{-1}.mole^{-1}$$

.../...

Cette valeur peut être comparée à celle donnée par EDWARDS et KINGTON[9] :

$$\Delta H = 853 \ J.K.^{-1} \ mole^{-1}.$$

Ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, nous avons redéterminé la courbe $C_p = f(T)$ afin de tester la validité de la méthode utilisée et d'étalonner l'appareillage.

Les étalonnages consistent en particulier à vérifier successivement :

- la proportionnalité de la surface des pics B (Fig. III-3) avec la puissance dissipée dans la cellule de référence par la résistance d'étalonnage : soit $S_B = k_1 I^2$ (Fig. III-4) où I est l'intensité envoyée dans la résistance d'étalonnage pendant un temps constant.

- la proportionnalité des surfaces des pics négatifs "A"(Fig. III-3) avec la masse m, et la chaleur spécifique C_p de l'échantillon

$$\text{soit} \quad S_A = k_2 \, m \, C_p \quad \text{(Fig. III-4 bis).}$$

Les composés dont les chaleurs spécifiques sont utilisées comme étalons sont :

phénol[27], n-butyl [28], acide benzoïque[29], 1,2,3 triméthylbenzène[30], o-xylène[30], m-xylène[30], chrome hexacarbonyle[31].

On vérifie alors que la quantité de chaleur q correspondant

.../...

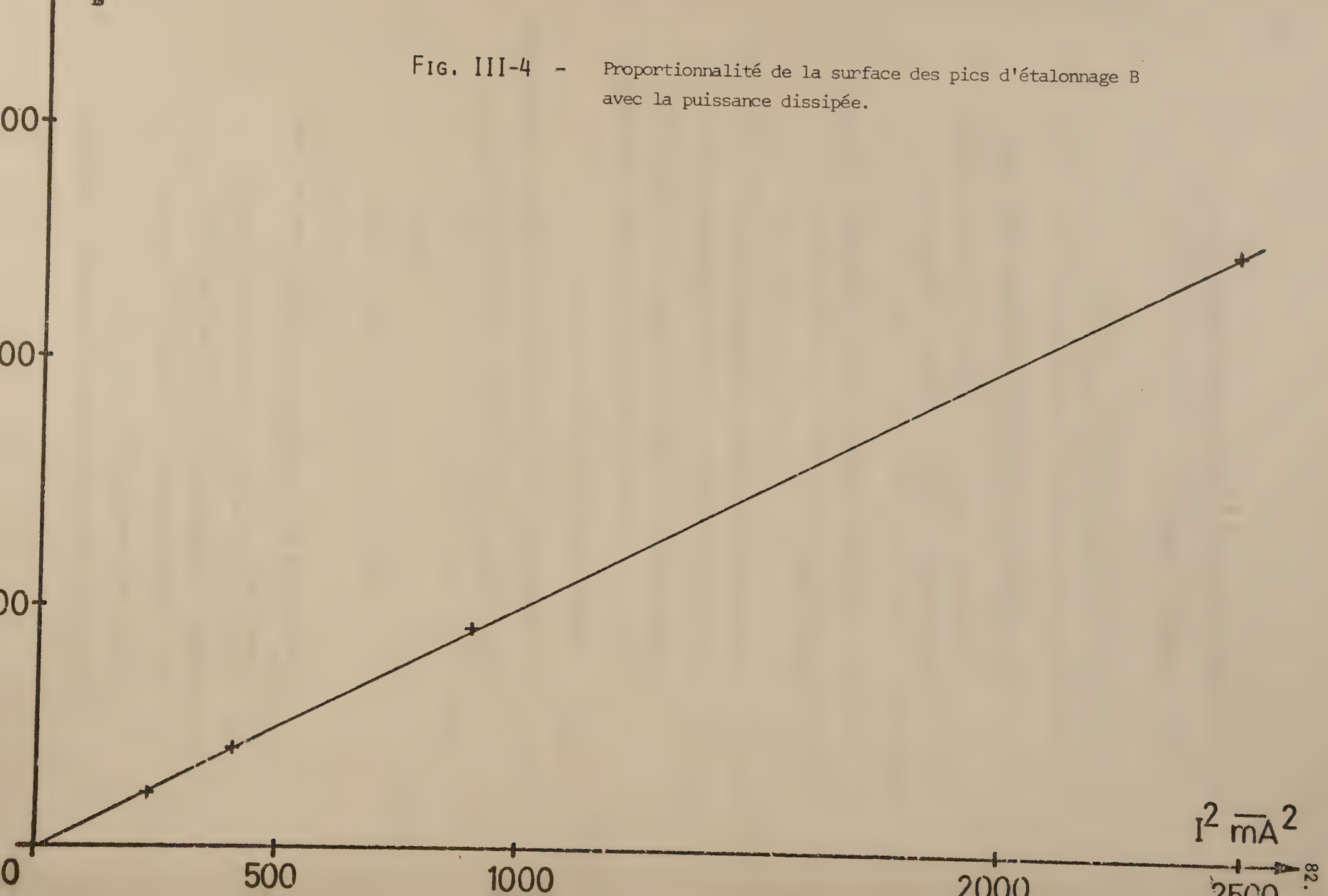
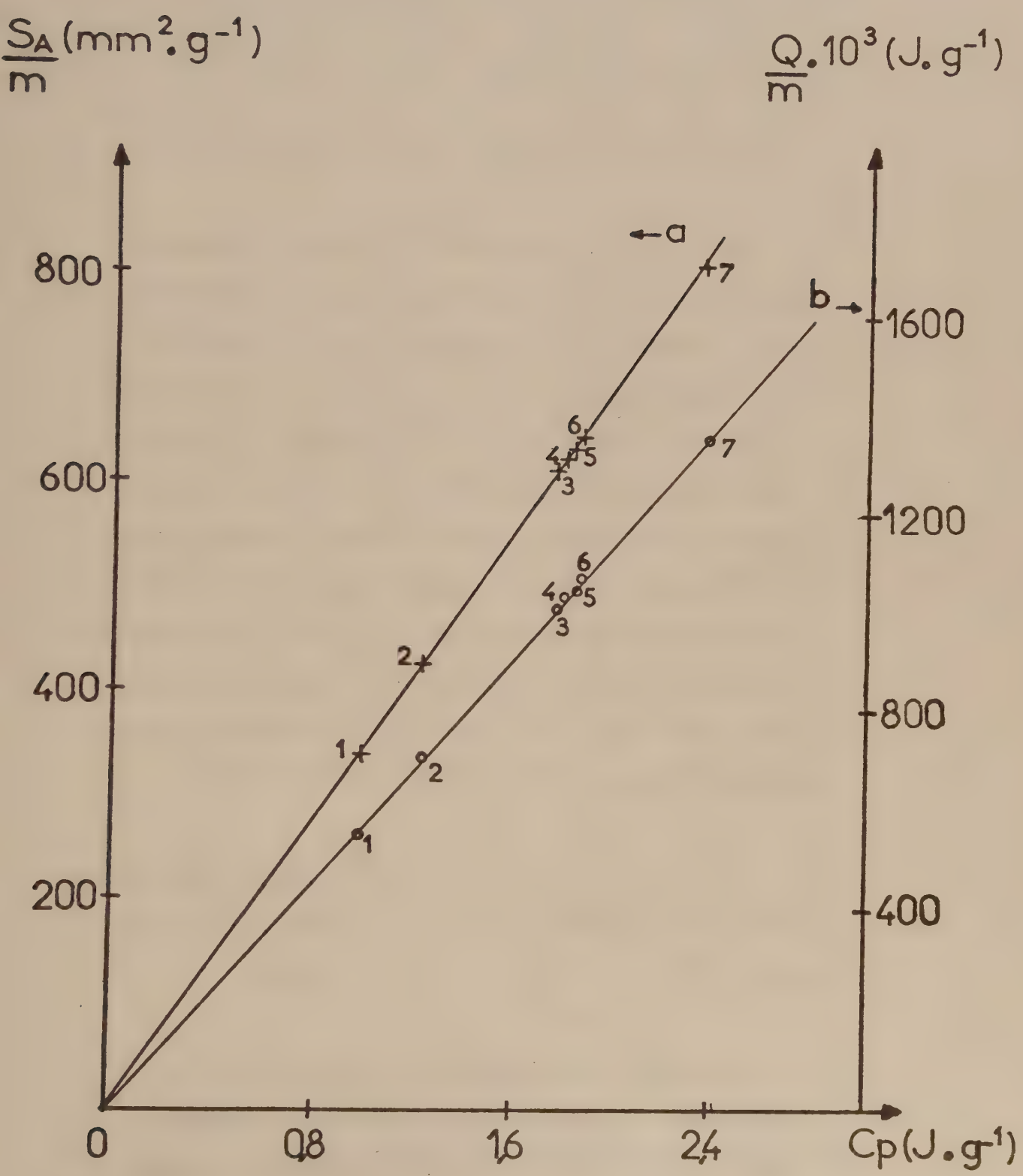


FIG. III-4 - Proportionnalité de la surface des pics d'étalonnage B avec la puissance dissipée.

FIG. III-4 BIS - Proportionnalité de la surface des pics en retour A avec la chaleur spécifique des différents composés étalons.



au pic A est proportionnelle à la masse m et à la chaleur spécifique C_p de l'échantillon. La courbe (Fig. III-4b) établie ainsi une relation entre q/m et C_p, permettant de calculer un facteur d'étalonnage K du calorimètre

$$K\,C_p = \frac{q}{m}\,.$$

La précision de la mesure de C_p est de l'ordre de 2 à 3 %.

Nous avons pu alors mesurer la chaleur spécifique du ferrocène entre 120 et 200 K. Les valeurs de C_p reportées dans le Tableau (III-1) confirment la validité de notre méthode expérimentale. En effet, celles-ci ne diffèrent pas de plus de 3 % de celles données par EDWARDS, sauf pour les températures très voisines du point de transition. Dans ce domaine, la différence provient d'une part de la variation très rapide de C_p avec T, et d'autre part du fait que nous n'avons pu effectuer des mesures que tous les 1°K et non tous les 1/10°K. Ainsi la valeur maximum de C_p mesurée par EDWARDS est de 1821 $J.mole^{-1}.K^{-1}$ pour T = 163,85°K alors que notre maximum n'est que de 232 $J.mole^{-1}.K^{-1}$ pour T = 164 K.

La courbe $C_p = f(T)$ (Fig. III-5) présente bien deux maxima, l'un important à 164 ± 1 K, l'autre plus faible à 169 ± 1°K.

Nous avons ainsi confirmé la présence de deux transitions[32], l'une de type structurale de première espèce à 164 K, l'autre de caractère progressif du type

.../...

T(°K)	C_p (a)	C_p (b)	T(°K)	C_p (a)	C_p (b)
119	81,2	83,70	165	158	145,64
126	87,5	87,05	166	154	136,01
132	89,5	91,65	168	135	130,99
139	95,0	96,67	169	138	132,25
144	95,8	100,02	170	138	132,25
146	98,0	101,28	171	133	133,08
150	105,0	105,46	173	126	125,97
155	106,0	112,16	176	123	124,29
158	120,0	116,34	180	125	123,88
161	120,0	121,78	186	123	124,71
162	131,0	130,99	190	126	125,55
163	200,0	153,59	200	131	130,15
164	232,0	377,95			

TABLEAU (III-1) Chaleur spécifique du ferrocène ($J.mole^{-1}.K^{-1}$).

a) nos résultats.

b) valeurs interpolées à partir de la référence (9).

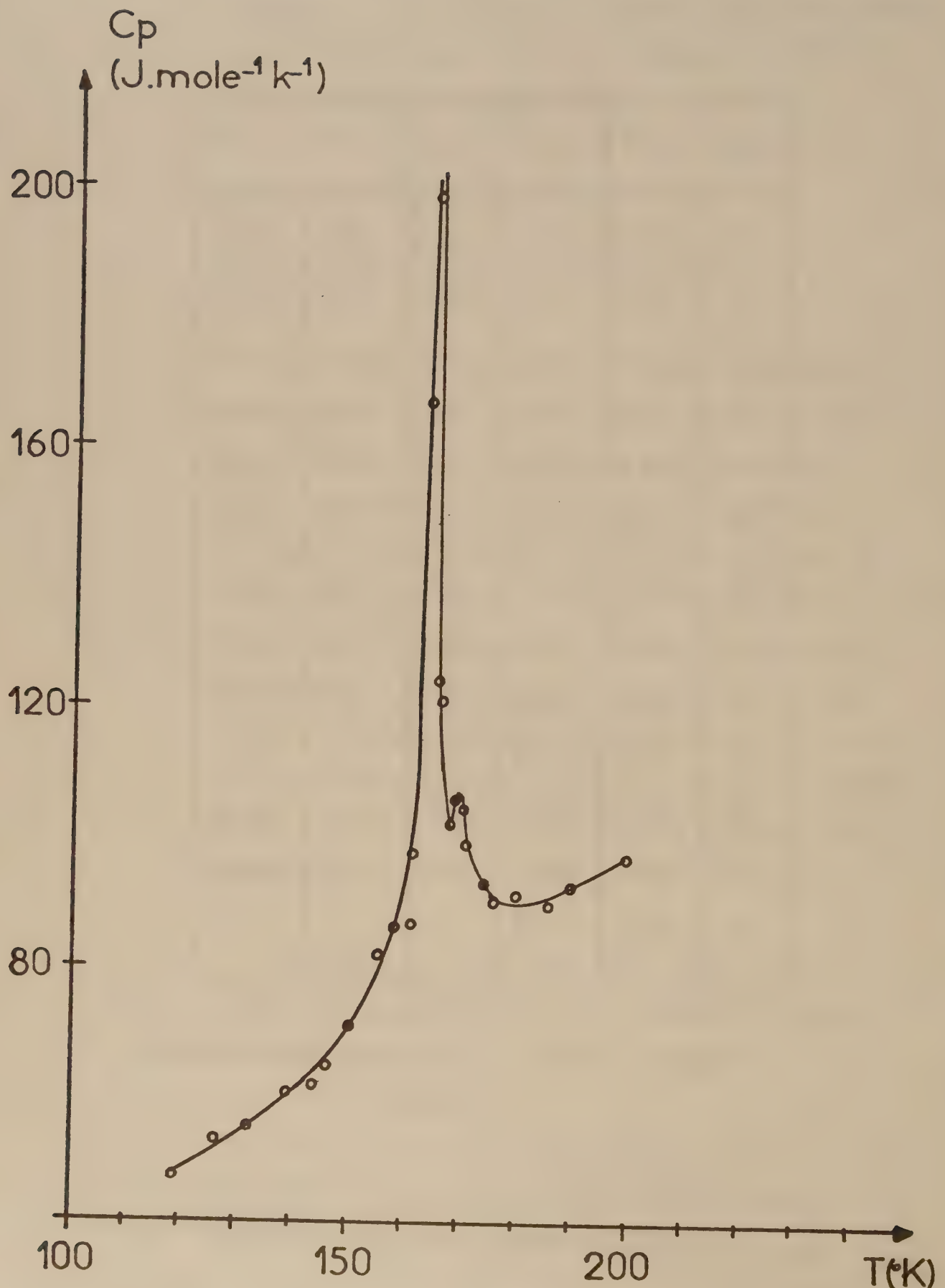


FIG. III-5 - Courbe de chaleur spécifique du ferrocène.

ordre-désordre entre 130 et 220°K.

La méthode proposée par BARBERI[22] est donc, en prenant les précautions expérimentales convenables (cf. annexe II), tout à fait adaptée à la mesure des chaleurs spécifiques de composés organométalliques moléculaires peu conducteurs.

3-2 - Le nickelocène $(C_5H_5)_2$ Ni.

FISCHER et PFAB ont montré que le nickelocène est isomorphe du ferrocène à température ambiante[33] sans indiquer toutefois si la structure est désordonnée ou pas. WEIGEL et CALVARIN[34] ont précisé qu'à température ambiante, le nickelocène cristallise dans le système monoclinique avec 2 molécules par maille. Les molécules sont anti prismatiques et la structure est désordonnée. L'évolution des paramètres de la maille à basse température ne montre pas de discontinuité. Les paramètres a et c décroissent régulièrement avec la température avec toutefois un petit changement de pente vers 190 K ; par contre, la variation de b est anormale. Ce paramètre augmente constamment avec cependant un changement de pente important entre 240 et 170 K. Certains coefficients de dilatation thermique présentent des maxima ou des minima. Le nickelocène doit donc présenter une transition ordre-désordre.

Notre étude calorimétrique a montré que les courbes d'analyse thermique différentielle à basse température, contrairement à celles relatives au ferrocène ne présentent aucun pic

.../...

dû à une chaleur latente de transformation, mais seulement un changement de pente (Fig. III-6).

Nous avons mesuré la chaleur spécifique du nickelocène entre 130 et 300 K. Les valeurs sont reportées dans le Tableau (III-2). Sur la courbe correspondante (Fig. III-7), on peut noter une anomalie entre 170 et 240 K, significative d'une transition d'ordre supérieure à 2. Les transitions de ce type sont généralement qualifiées de diffuse. Nous pouvons ainsi confirmer les résultats obtenus par radiocristallographie.

La variation d'entropie associée à cette transition ordre-désordre a été calculée

$$\Delta S = (5,2 \pm 0,4)\ J.K.^{-1}\ mole^{-1}$$

On sait que la variation de l'entropie au cours d'une telle transition est reliée au nombre i de configurations possibles de la molécule dans le réseau et à la fraction molaire N_i par la relation[35].

$$\Delta S = R \sum_i N_i \log N_i \qquad \text{(III-19)}$$

Pour le nickelocène $\Delta S = R \log 1,83$

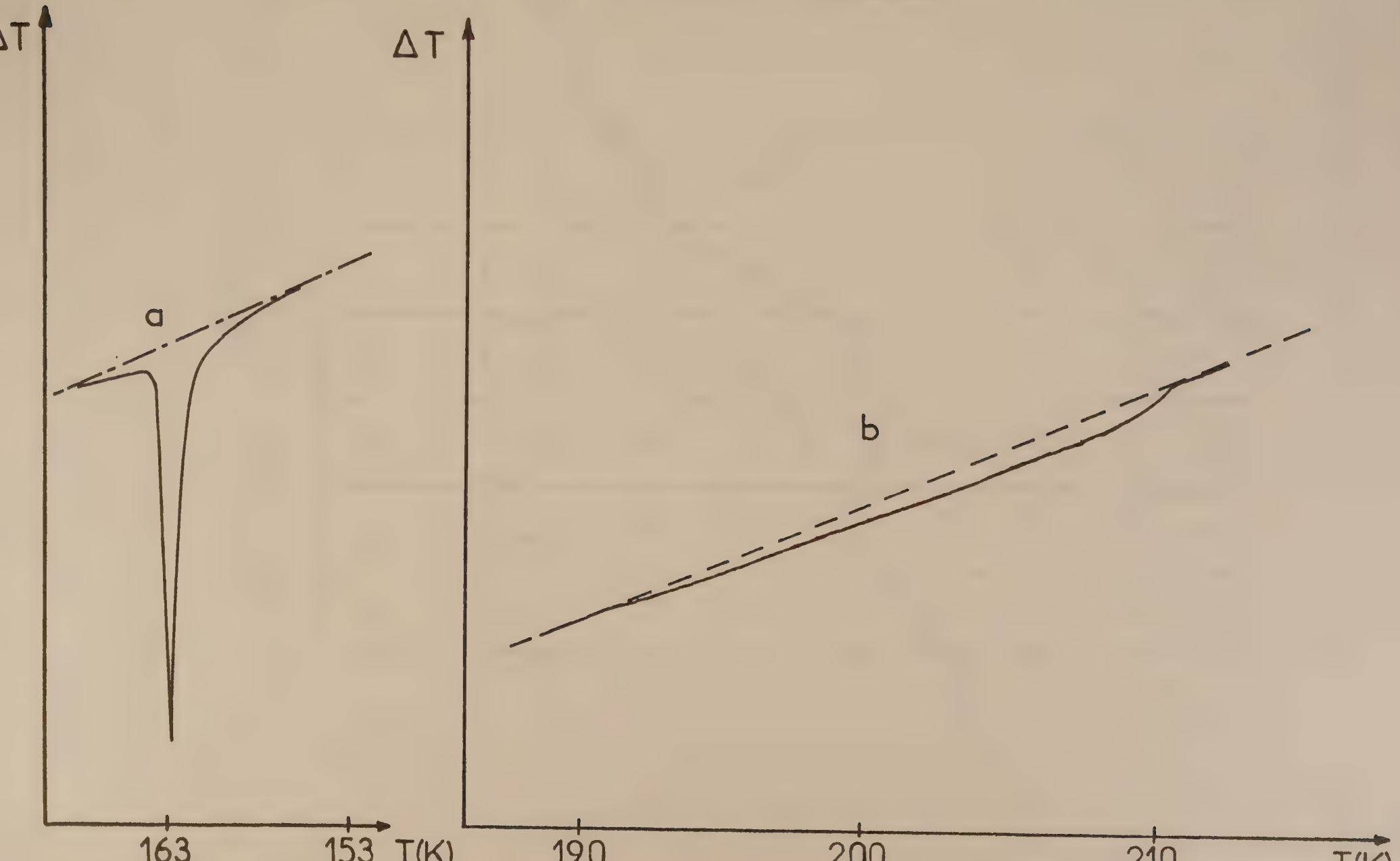
Dans les métallocènes, le nombre de configurations possibles de la molécule dans le réseau est de 4 (Fig. III-3).

Si le désordre était total dans la phase de haute température et nul dans la phase de basse température, on devait avoir

.../...

FIG. III-6 - Courbes d'analyse thermique différentielle :

a) ferrocène, b) nickelocène.



T(°K)	C_p	T(°K)	C_p	T(°K)	C_p
127	80,8	176	104	236	140
132	83,3	177	105	243	142
136	85,0	179	107	245	143
138	86,2	181	110	249	145
139	86,2	186	116	252	147
141	88,3	187	117	256	150
153	91,2	190	120	259	151
156	93,7	195	129	261	154
160	95,4	200	139	263	156
163	96,7	204	139	273	159
164	96,7	208	139	282	164
167	99,2	211	145	291	167
170	100	216	144	298	171
171	102	222	143	303	172
175	104	228	141		

TABLEAU (III-2) Chaleur spécifique du nickelocène ($J.mole^{-1}.K^{-1}$)

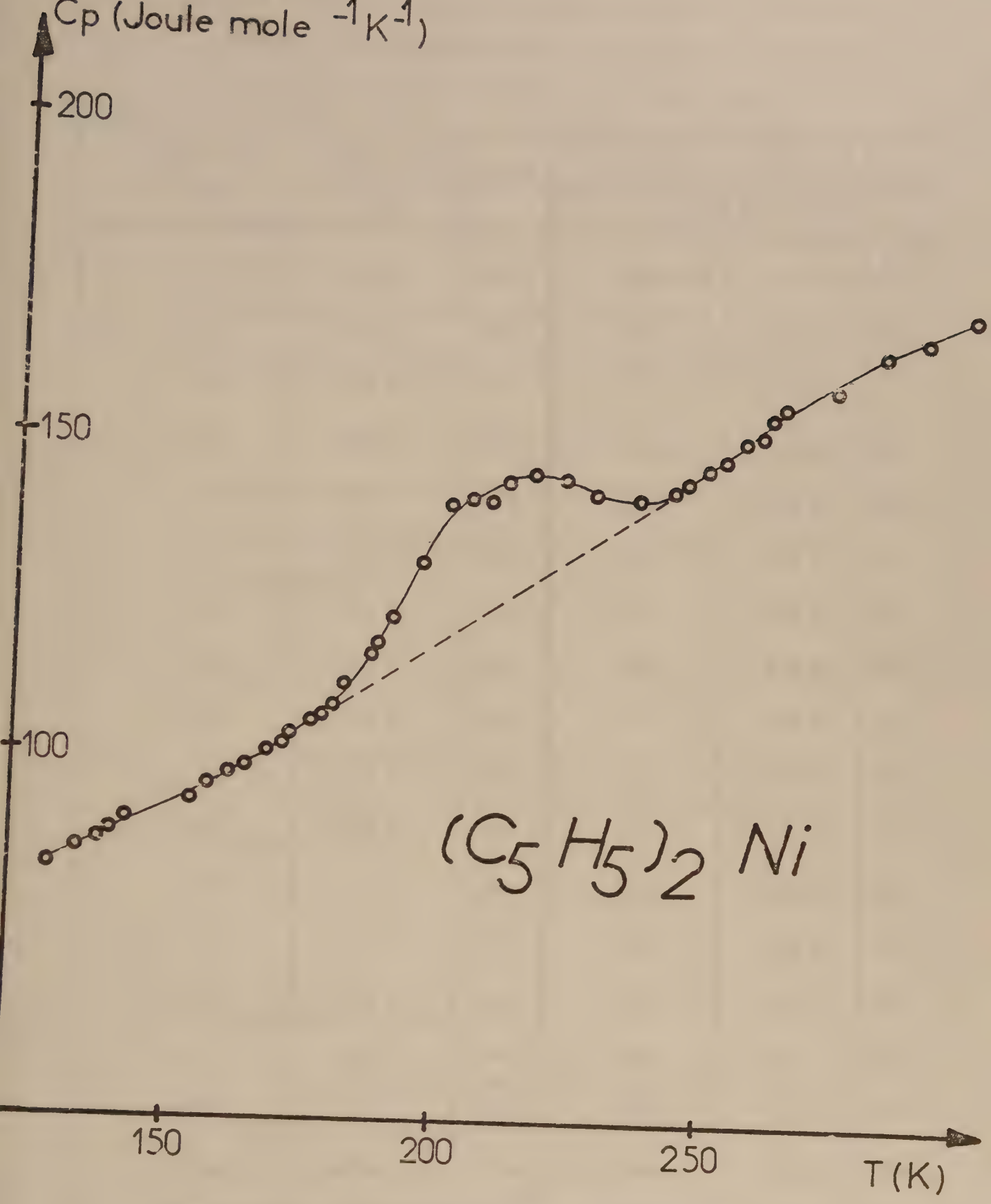


FIG. III-7 - Courbe de chaleur spécifique du nickelocène.

T(°K)	$H_T - H_{298}$ (J. mole^{-1})	$S_T - S_{298}$ (J. mole^{-1}.K^{-1})	T(°K)	$H_T - H_{298}$ (J. mole^{-1})	$S_T - S_{298}$ (J. mole^{-1}.K^{-1})
127	21 519	101,3	217	12 333	47,8
132	21 109	98,3	222	11 654	44,7
137	20 690	95	227	19 968	41,4
142	20 259	92,3	232	10 255	38,5
147	19 815	89,1	237	9 744	35,5
152	19 363	86,2	242	8 836	32,6
157	18 895	82,8	247	8 114	29,7
162	18 418	79,9	252	7 378	26,8
167	17 949	77,4	257	6 629	23,8
172	17 451	74,5	262	5 867	20,9
177	16 940	71,6	267	5 093	18,5
182	16 426	68,6	272	4 306	15,1
187	15 894	65,7	277	3 506	12,1
192	15 354	62,4	282	2 695	9,2
197	14 798	59,6	287	1 870	6,3
202	14 220	56,7	292	1 037	3,3
207	13 616	53,8	297	192	4,2
212	12 982	50,8			

TABLEAU III-3 Fonctions thermodynamiques du nickelocène.

$\Delta_S = R \log 4$. Si seules les configurations anti prismatiques existent à des fractions molaires égales dans la phase désordonnée, la variation d'entropie sera : $\Delta_S = R \log 2$.

La valeur trouvée R log 1,83 implique donc que le désordre n'est que partiel. Cette valeur est très proche de celle déterminée pour le ferrocène R log 1,89. Dans ce cas, WILLIS[26] a montré que le désordre pouvait correspondre à la présence de 2 types de configurations de fractions molaires 1/3 et 2/3.

A partir des valeurs expérimentales de C_p, nous avons lissé sur ordinateur la courbe $C_p = f(T)$ et l'équation suivante, valable dans le domaine $127 \leqslant T \leqslant 170°K$ et $240 \leqslant T \leqslant 303$ K a été déterminée.

$$C_{p(J.K^{-1}\ mole^{-1})} = 87,705 - 0,649\ T + 5,86.10^{-3}T^2 - 9,29.10^{-4}T^3 \quad \text{(III-20)}$$

Nous avons alors calculé les fonctions thermodynamiques $H_T - H_{298}$ et $S_T - S_{298}$. Les valeurs sont reportées dans le Tableau (III-3).

3-3 - Le cobaltocène $(C_5H_5)_2$ Co.

Le cobaltocène, isomorphe du ferrocène, cristallise à température ambiante dans le système monoclinique avec deux molécules par maille[36]. Une récente étude[37] vient de montrer qu'il est complètement ordonné à cette température.

.../...

L'étude de ce composé par analyse thermique différentielle nous a montré aucun pic dû à une chaleur latente de transformation. Les chaleurs spécifiques de ce composé, déterminées entre 118 et 298 K sont reportées dans le Tableau (III-4). La courbe correspondante (Fig. III-8) ne présente aucune anomalie.

Le cobaltocène étant encore ordonné à température ambiante, il est normal qu'il ne présente pas de transition ordre-désordre à basse température.

L'équation de la courbe expérimentale $C_p = f(T)$ a été lissée sur ordinateur et l'équation suivante, valable entre 118 et 298°K a été déterminée

$$C_{P_{(J.K^{-1}.mole)}} = 62,92 - 0,46\ T + 6,07.10^{-3}T^2 - 9,53.10^{-6}T^3 \quad \text{(III-21)}$$

Dans le même domaine de température, les fonctions H_T-H_{298} et S_T-S_{298} ont été calculées et reportées dans le Tableau (III-5).

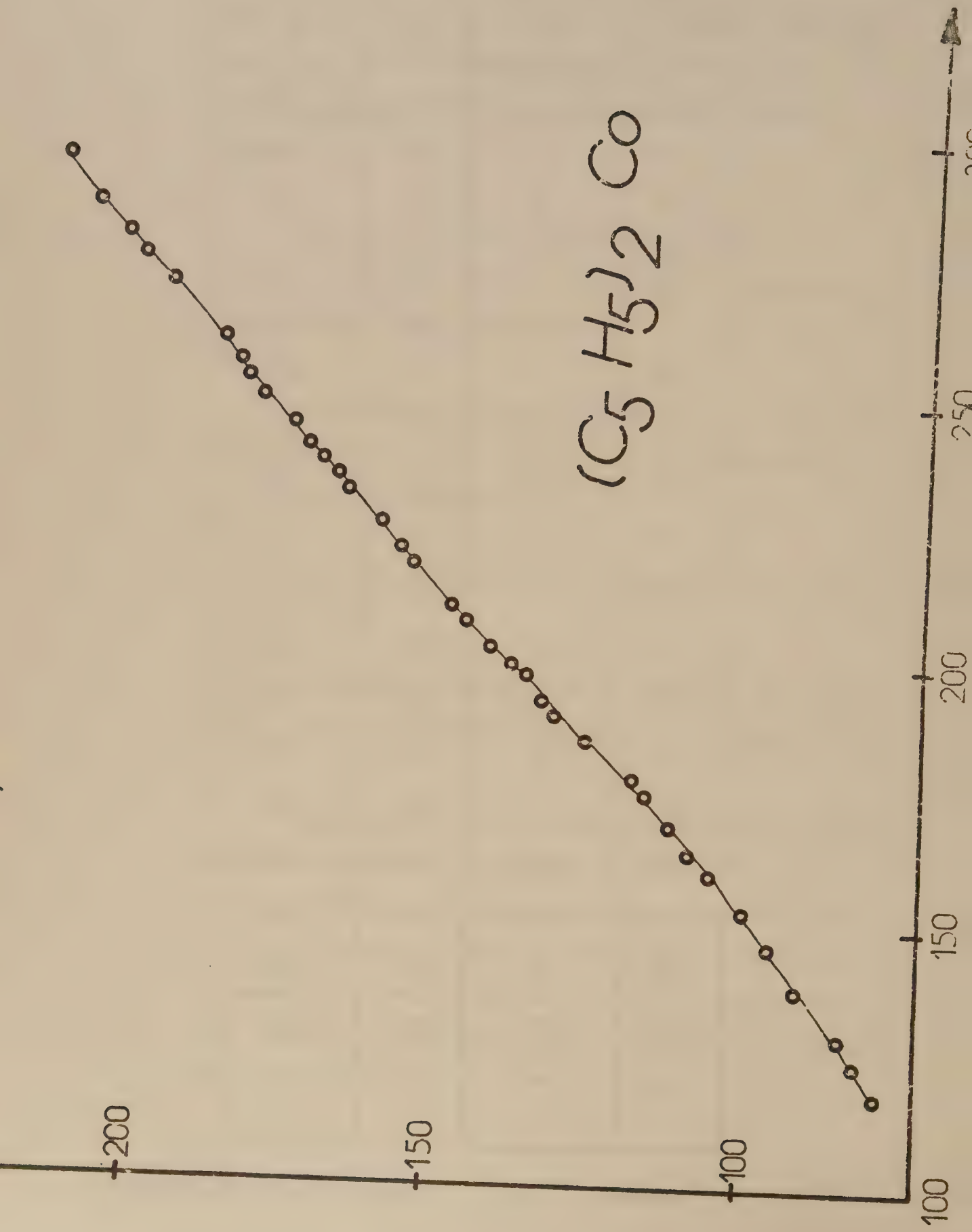
Nous avons confirmé les résultats de l'étude calorimétrique en enregistrant les diagrammes de diffraction X par une poudre de cobaltocène à 4 températures entre 77 et 295°K. Entre 8 et 17°θ, on observe 10 raies caractéristiques se détachant nettement du fond continu. Ces raies s'indicent toutes dans un même réseau monoclinique. Les angles de diffraction sont reportés dans le Tableau (III-6).

.../...

T°K	C_p $J.K^{-1}mole^{-1}$	T°K	C_p $J.K^{-1}mole^{-1}$
118	77	211	147
124	81	219	153
129	83	222	155
138	90	227	159
146	95	233	164
153	99	236	166
160	105	239	168
164	108	242	171
169	111	246	173
175	115	251	179
178	117	255	181
185	128	258	183
190	130	262	187
193	131	273	195
197	134	278	198
200	137	282	201
203	141	288	206
208	144	297	211

TABLEAU III-4 Chaleur spécifique du cobaltocène.

FIG. III-8 - Courbe de chaleur spécifique du cobaltocène.



T(°K)	$H_T - H_{298}$ (J.mole^{-1})	$S_T - S_{298}$ (J.K^{-1}.mole^{-1})	T(°K)	$H_T - H_{298}$ (J.mole^{-1})	$S_T - S_{298}$ (J.K^{-1}mole^{-1})
118	25 875	123	208	16 133	63,6
123	25 482	119,7	213	15 404	60,3
128	25 076	116,7	218	14 660	56,5
133	24 653	113,4	223	13 890	53,2
138	24 214	110	228	13 103	49,4
143	23 758	106,7	233	12 291	46,5
148	23 285	103,8	238	11 462	42,7
153	22 795	100,4	243	10 613	39,3
158	22 285	97,1	248	9 746	35,6
163	21 757	93,7	253	8 855	31,8
168	21 213	90,4	258	7 947	28,5
173	20 648	87	263	7 022	24,6
178	20 062	83,7	268	6 076	21,3
183	19 456	80,8	273	5 109	17,6
188	18 832	77	278	4 130	14,2
193	18 188	73,6	283	3 130	10,5
198	17 522	70,3	288	2 113	7,1
203	16 836	67,4	293	1 079	3,3

TABLEAU III-5 Fonctions thermodynamiques du cobaltocène.

h,k,l	θ(77°K)	θ(150°K)	θ(224°K)	θ(295°K)
011	8,818	8,794	8,783	8,742
100	10,322	10,297	10,254	10,161
$\bar{1}02$	10,720	10,713	10,687	10,622
$\bar{1}11$	11,056	11,498	11,451	11,362
$\bar{1}12$	12,663	12,650	12,630	12,580
012	13,356	13,340	13,289	13,211
021	14,608	14,609	14,601	14,578
111	15,816	15,782	15,711	15,590
120	17,031	17,019	16,289	16,935

TABLEAU III-6 Angles de diffraction de la raie K_α du cuivre par le cobaltocène.

T(°K)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(degré)	V(Å^3)
77	5,858	7,730	10,507	121,53	405,56
150	5,869	7,727	10,518	121,46	406,85
224	5,885	7,726	10,552	121	409,97
295	5,926	7,727	10,617	121,14	416,16

TABLEAU III-7 Paramètres de la maille du cobaltocène entre 77 et 295°K.

T_1(°K)	T_2(°K)	T_m(°K)	α_1 $10^{-6}K^{-1}$	α_2 $10^{-6}K^{-1}$	α_3 $10^{-6}K^{-1}$	α_v $10^{-6}K^{-1}$	ϕ(degré)
77	150	113	35 ± 6	-5 ± 3	12 ± 6	42 ± 9	47 ± 3
150	224	187	73 ± 7	-4 ± 4	31 ± 8	99 ± 12	66 ± 4
224	295	260	130 ± 13	7 ± 7	81 ± 14	218 ± 21	52 ± 8
77	295	176	78 ± 2	-1 ± 1	41 ± 2	119 ± 3	56 ± 1

TABLEAU III-8 Coefficients de dilatation principaux du cobaltocène.

La comparaison des 4 diagrammes obtenus ne montre aucune anomalie dans la modification des profils et des intensités des différentes raies.

L'affinement de la structure par une méthode des moindres carrés permet de calculer les valeurs des paramètres cristallins mentionnés dans le Tableau III-7.

On peut remarquer que les variations du paramètre b restent faibles et sont dans la marge d'erreur expérimentale alors que les paramètres a et c varient très régulièrement Fig. (III-9a) , (III-9b), (III-9c) , (III-9d) , (III-9e).

Ceci est confirmé par l'étude des coefficients principaux de dilatation (Tableau III-8). L'angle ϕ est sensiblement constant, ce qui montre que la direction de grande dilatation reste sensiblement la même (Fig. (III-10)).

La disposition de α_1 et α_3 (Fig. (III-11)) est semblable à celle rencontrée pour le nickelocène et diffère d'environ 60° de celle du ferrocène[10] où la direction de grande dilatation (α_1) est colinéaire à l'axe $\vec{a}$.

3-4 - Le ruthénocène $(C_5H_5)_2$ Ru.

Une première étude de la structure du ruthénocène a montré que ce composé, contrairement aux métallocènes précédents (Fe, Co, Ni) cristallise dans le système orthorhombique avec 2 molécules par maille[38]. Les paramètres de cette maille ont

.../...

FIG. III-9A - Variation du paramètre a du cobaltocène.

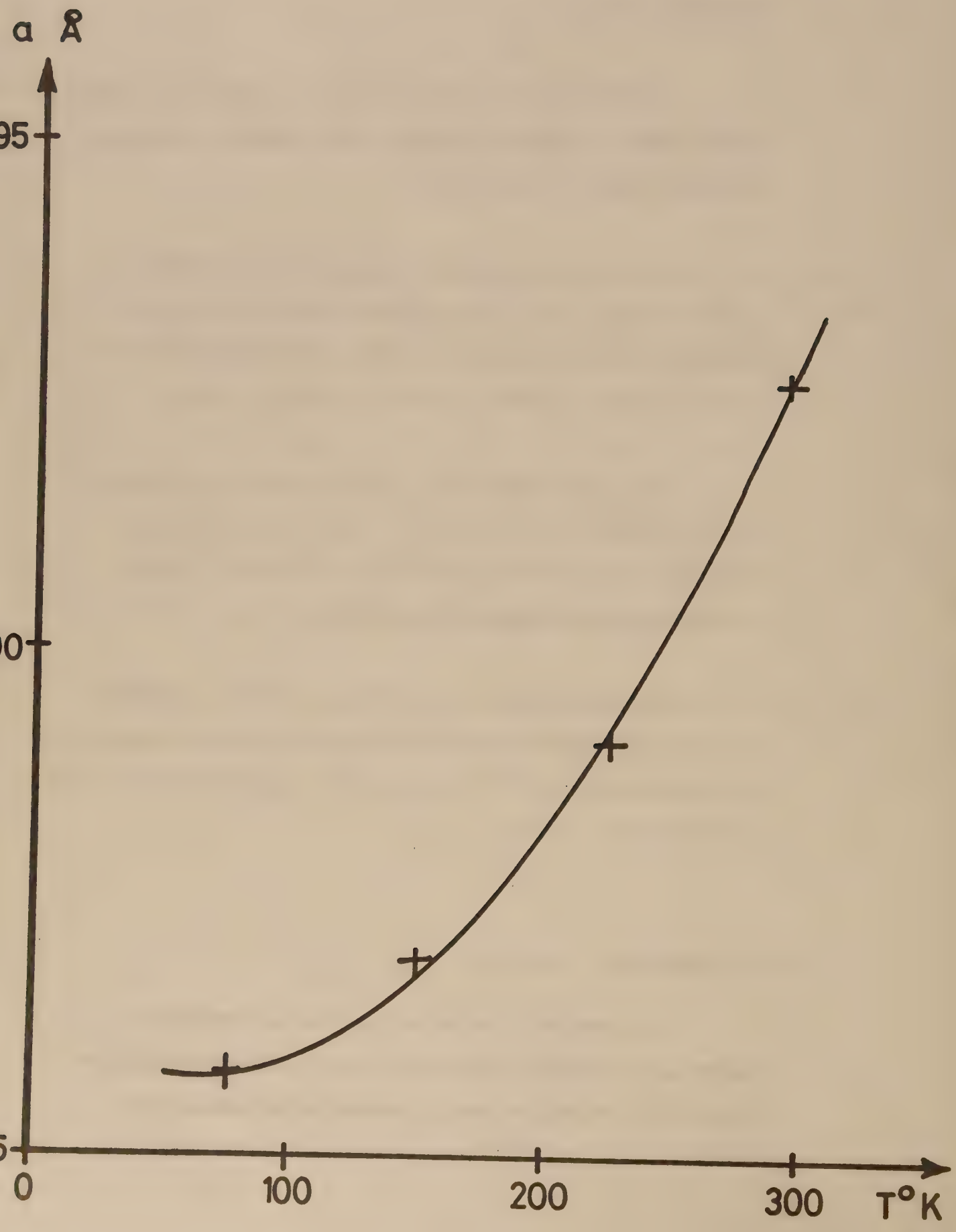
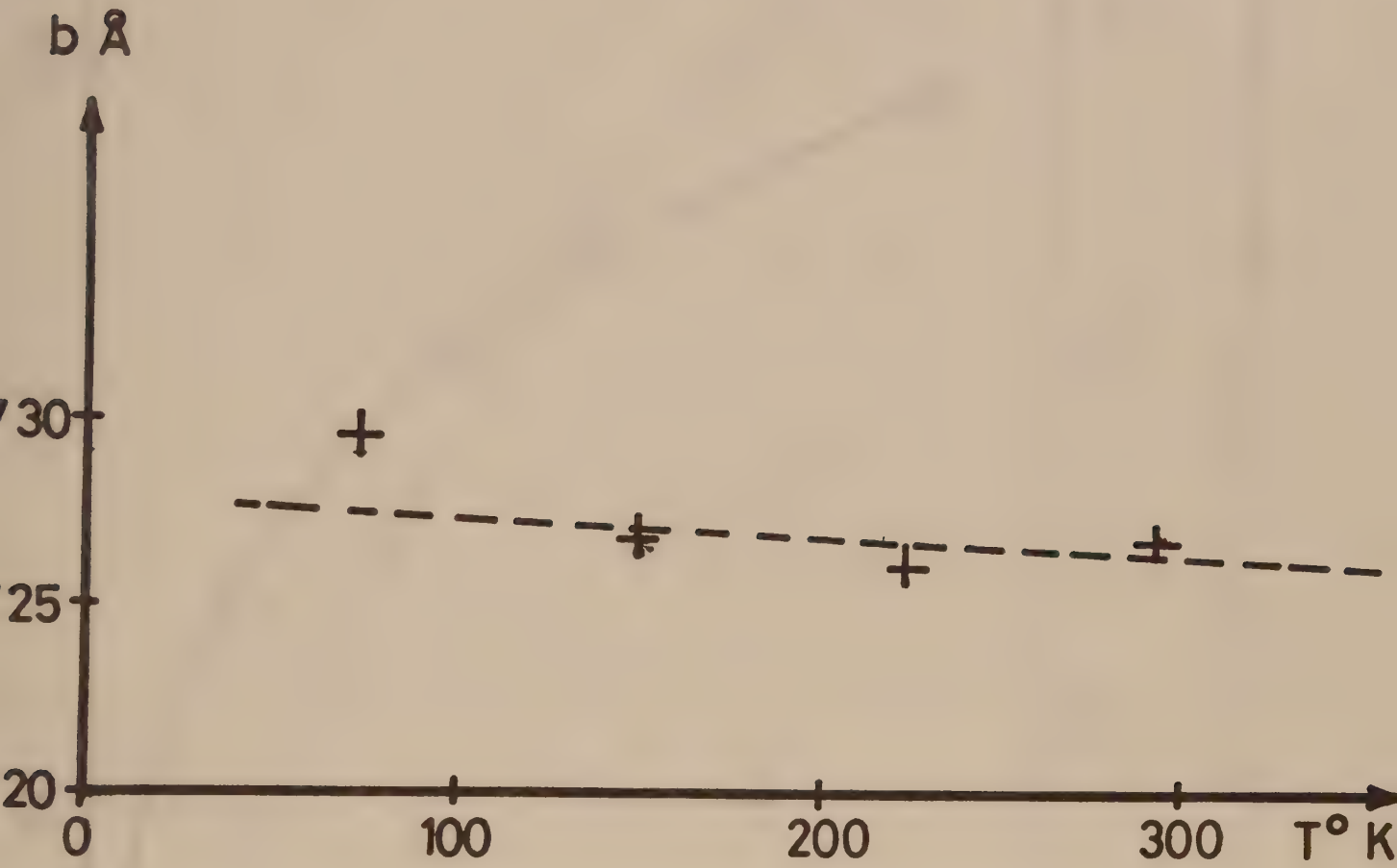


FIG. III-9B - Variation du paramètre b du cobaltocène.



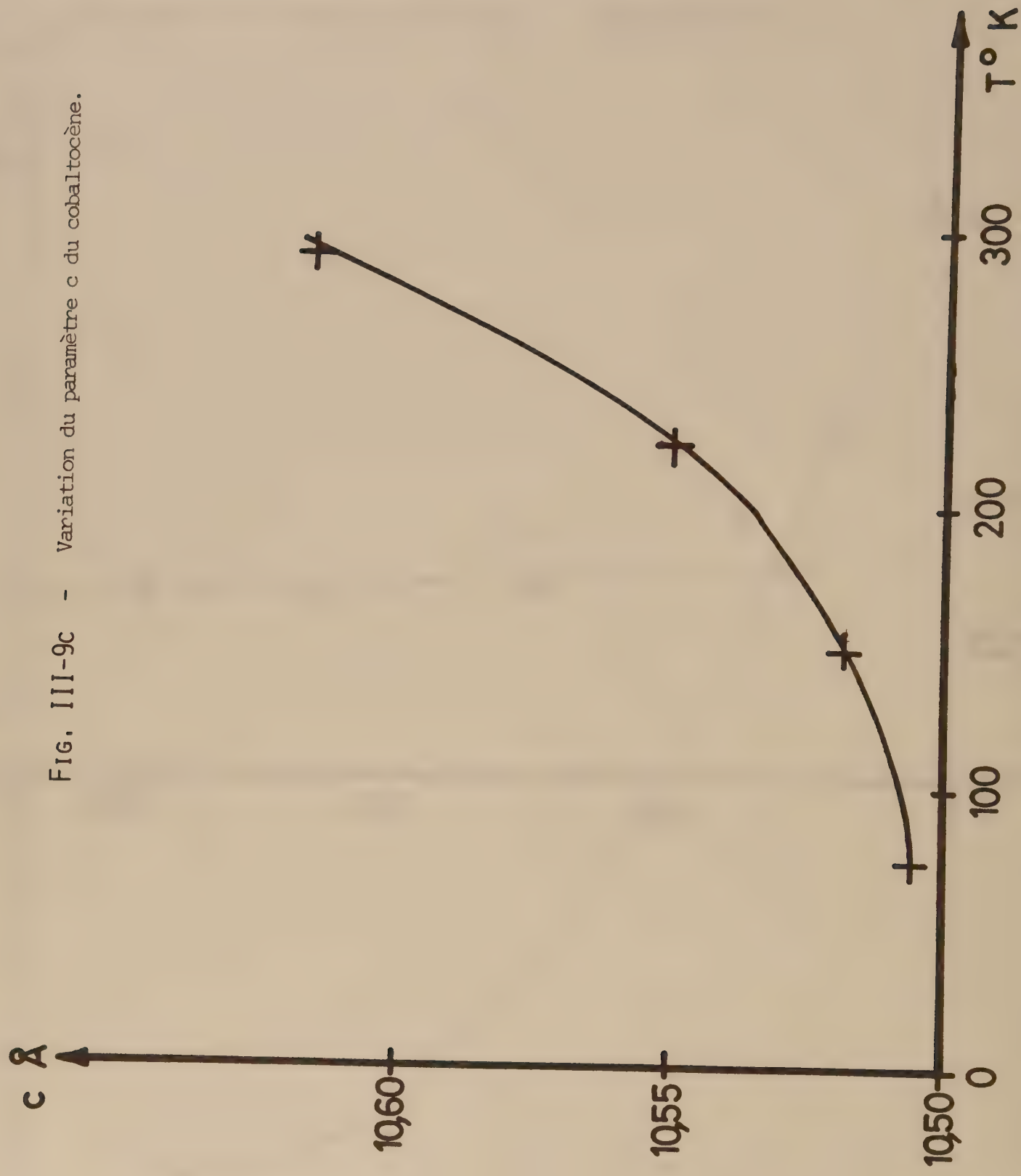


FIG. III-9c - Variation du paramètre c du cobaltocène.

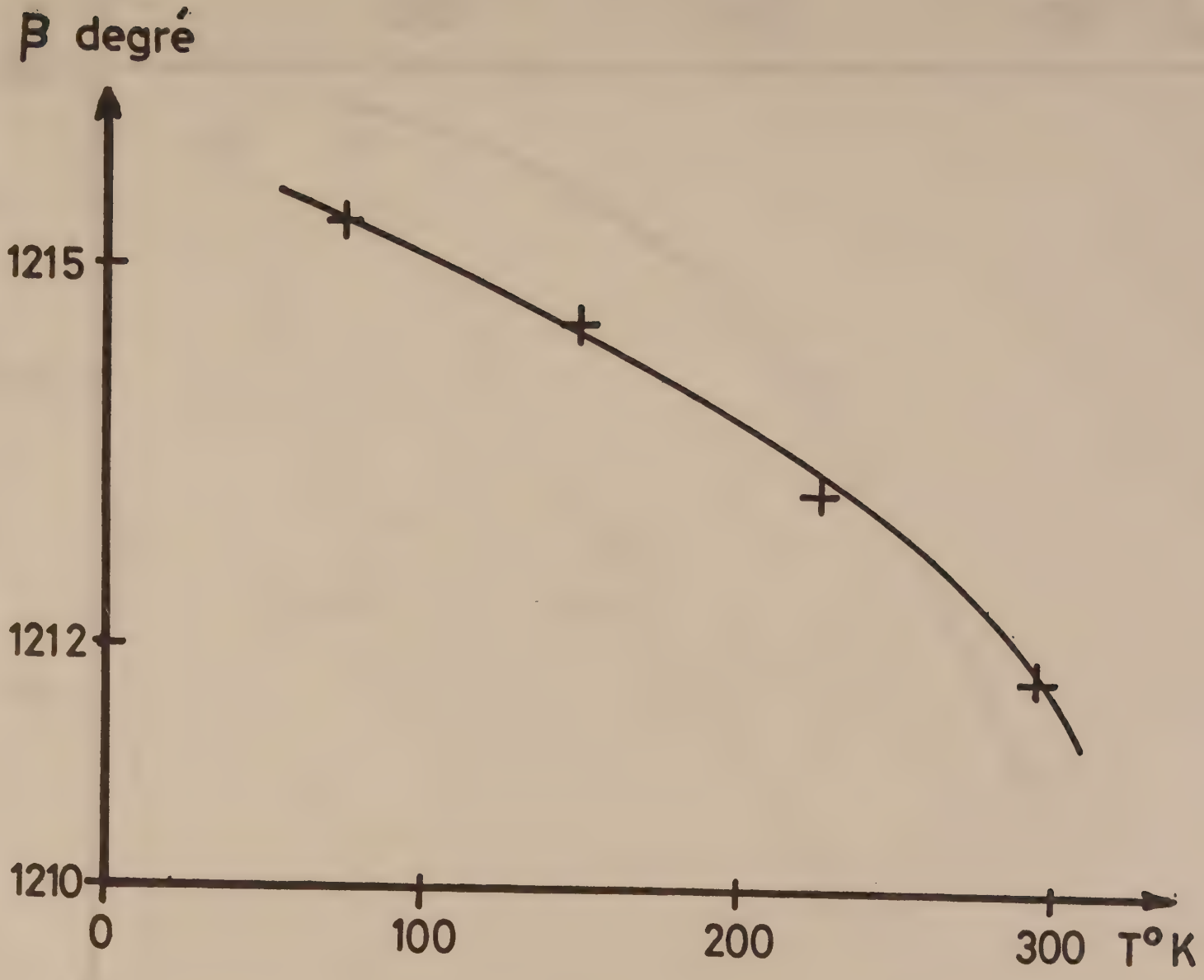
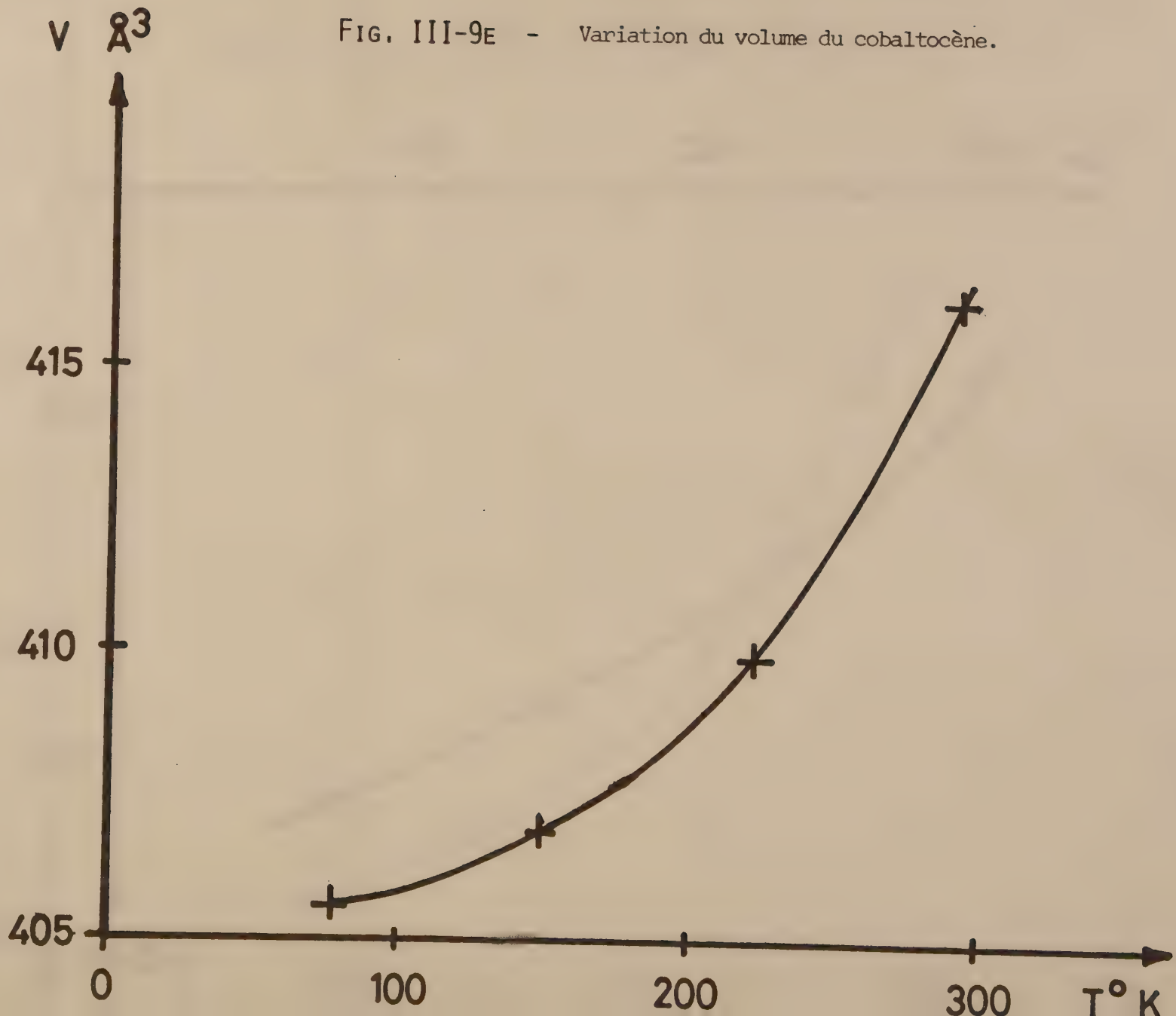


FIG. III-9D - Variation du paramètre β du cobaltocène.

FIG. III-9E - Variation du volume du cobaltocène.



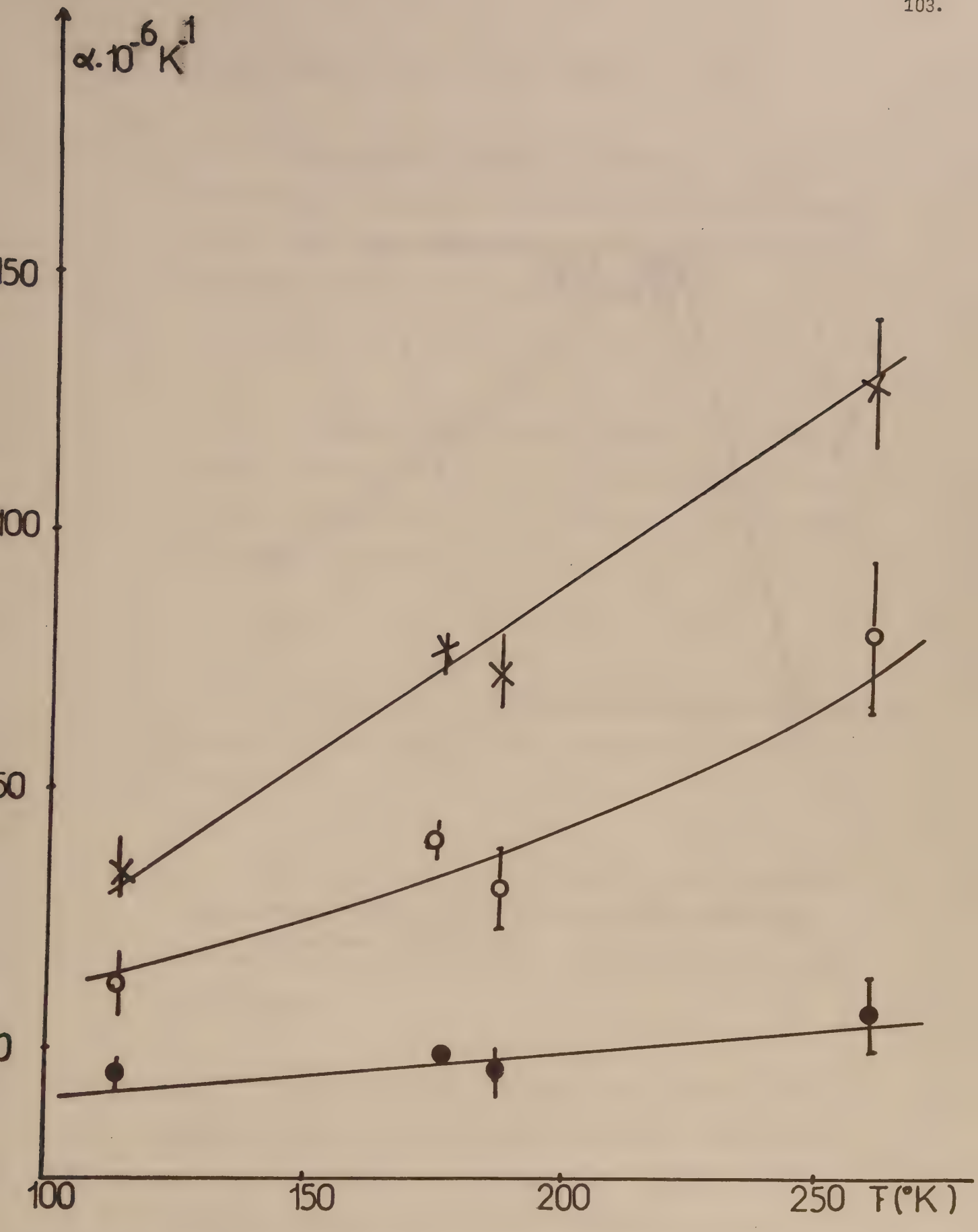


FIG. III-10 - Coefficients principaux de dilatation du cobaltocène : + α_1 ; ○ α_2 ; ● α_3.

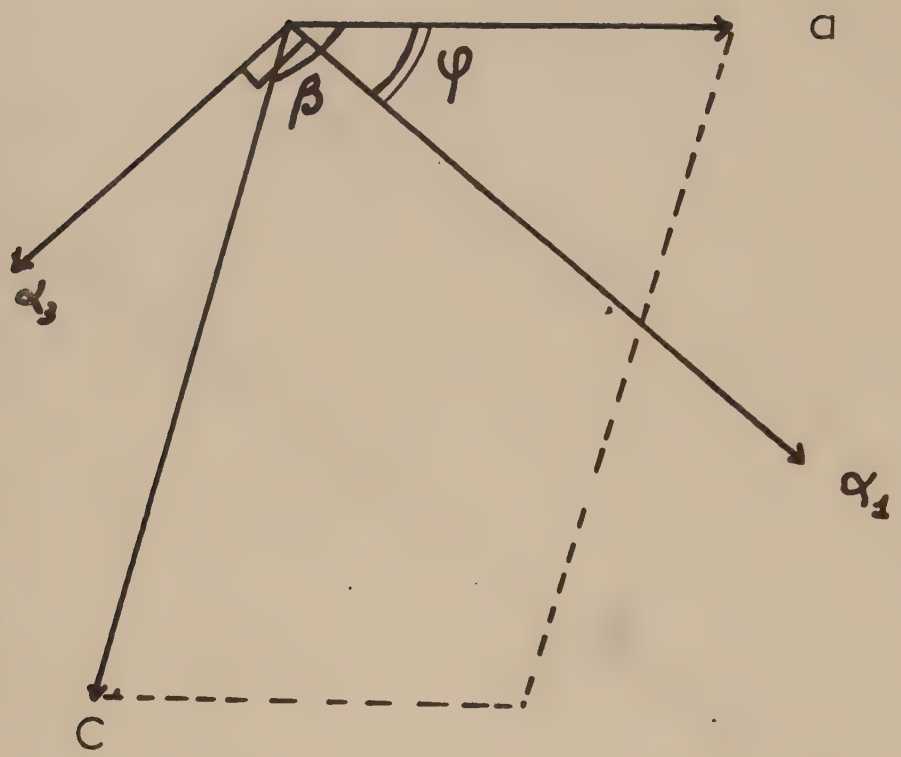


FIG. III-11 - Directions principales de dilatation du cobaltocène.

été déterminés : a = 7,13 Å, b = 8,99 Å, c = 12,81 Å.

Plus récemment, CALVARIN[39] a confirmé ces résultats et précisé que la structure est ordonnée à température ambiante et que la molécule de ruthénocène a une conformation prismatique. Les valeurs proposées pour les paramètres sont

a = 5,926 Å ; b = 7,732 Å ; c = 10,618 Å.

Les diagrammes de diffraction entre 93 K et 295°K indiquent sans ambiguité que la dilatation du réseau s'effectue de façon continue dans toutes les directions cristallographiques. Les coefficients principaux de dilatation thermique sont :

$\alpha_1 = 82 \pm 10$; $\alpha_2 = 88 \pm 10$; $\alpha_3 = 8 \pm 10$.

Il est alors tout à fait vraisemblable que le ruthénocène ne présente pas de transition de phase au-dessous de la température ambiante.

Nous avons étudié par calorimétrie le comportement de ce composé entre 100 et 330 K. Les courbes d'analyse thermique différentielle ne montrent ni pic de chaleur latente, ni changement de pente.

La courbe de chaleur spécifique (Fig. (III-12)) est régulière dans tout le domaine étudié (108-330 K). Ceci prouve donc que le ruthénocène ne présente pas de transition de phase, ni de type structural, ni de type ordre-désordre entre 100 et 300 K. On confirme ainsi les résultats obtenus par radiocristallographie.

.../...

T(°K)	C_p ($J.mole^{-1}.K^{-1}$)	T(°K)	C_p ($J.mole^{-1}.K^{-1}$)
108	83	216	146
111	84	219	150
118	85	222	151
120	86	225	155
123	88	229	158
124	88	233	162
127	90	239	164
128	91	244	171
132	91	250	175
139	93	253	179
146	97	257	182
149	100	260	183
150	101	268	189
154	103	276	199
160	105	281	201
165	109	285	204
169	111	289	207
173	113	293	210
177	118	298	212
181	120	302	215
185	121	303	219
191	128	313	221
199	134	319	223
203	136	325	226
209	139	332	229
213	144		

TABLEAU III-9 Chaleur spécifique du ruthénocène.

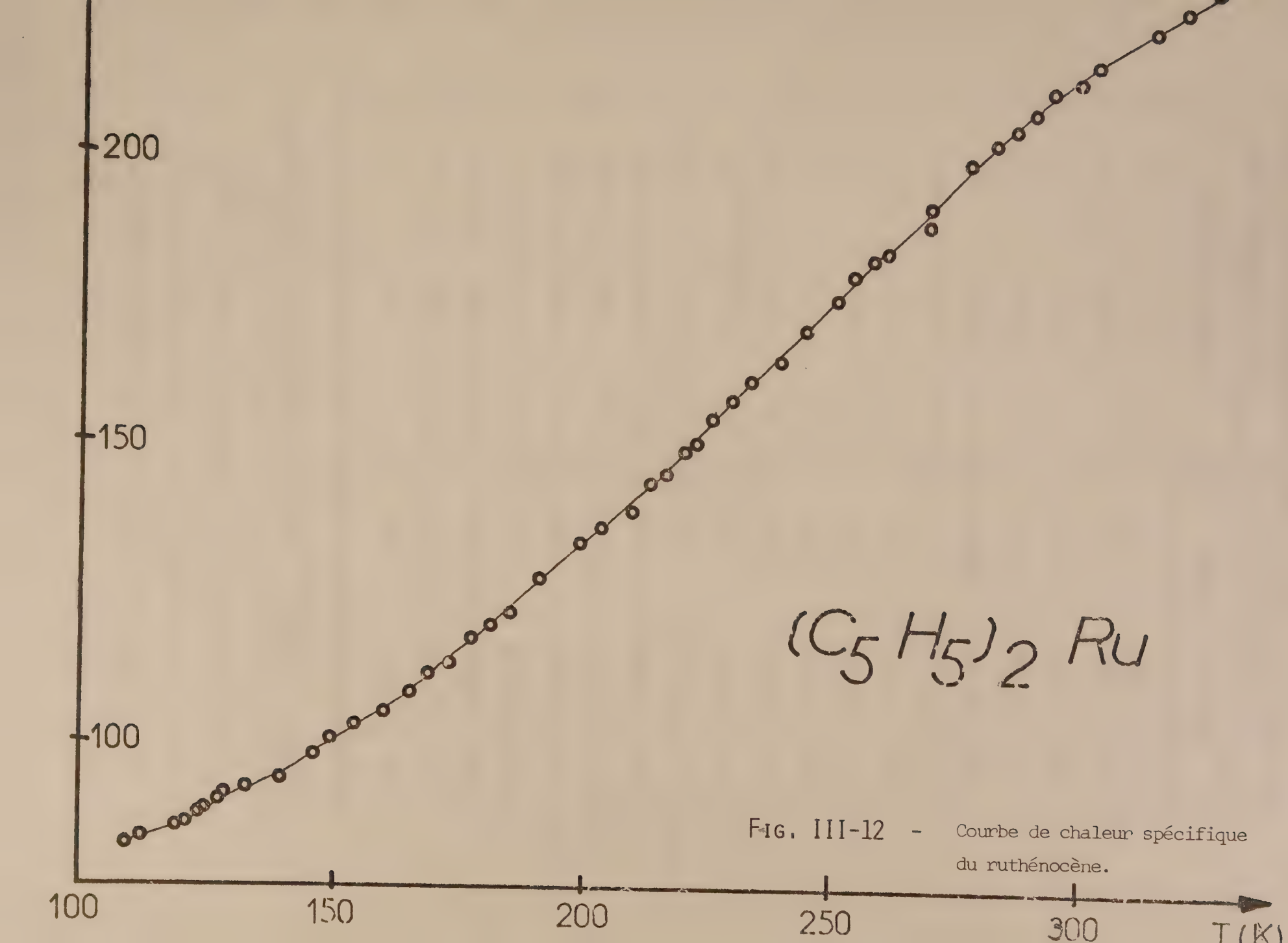


FIG. III-12 - Courbe de chaleur spécifique du ruthénocène.

T(°K)	$H_T - H_{298}$ (J.mole^{-1})	$S_T - S_{298}$ (J.mole^{-1}.K^{-1})	T(°K)	$H_T - H_{298}$ (J.mole^{-1})	$S_T - S_{298}$ (J.mole^{-1}.K^{-1})
108	26.700	131	203	16.710	66,5
113	26.285	127	208	16.020	62,7
118	25.859	123,5	213	15.308	59,4
123	25.423	120,1	218	14.580	56,1
128	24.984	116,3	223	13.827	52,7
133	24.528	113,1	228	13.053	49,4
138	24.063	109,6	233	12.257	46
143	23.590	106,3	238	11.441	42,7
148	23.101	102,9	243	10.604	38,9
153	22.599	99,6	248	9.746	35,6
158	22.084	96,3	253	8.863	31,8
163	21.556	92,9	258	7.964	28,5
168	21.008	89,5	263	7.039	24,7
173	20.447	86,2	268	6.097	21,3
178	19.870	82,8	273	5.130	17,6
183	19.276	79,5	278	4.147	14,2
188	18.665	76,5	283	3.146	10,5
193	18.020	72,8	288	2.125	7,1
198	17.380	69,9	293	1.083	3,3

TABLEAU III-10 Fonctions thermodynamiques du ruthénocène.

La courbe expérimentale $C_p = f(T)$ a été lissée sur ordinateur, et l'équation suivante valable entre 108 et 332 °K a été déterminée.

$$C_{p_{(J.mole^{-1}.K^{-1})}} = 74,33 + 2,59.10^{-2}T - 1,506.10^{-3}T^2 + 2,310.10^{-5}T^3 - 4,35.10^{-8}T^4 \quad \text{(III-22)}$$

Les fonctions thermodynamiques H_T-H_{298} et S_T-S_{298} ont été calculées et sont reportées dans le Tableau III-10.

3-5 - Le chromocène $(C_5H_5)_2Cr$.

Peu de travaux ont été effectués sur l'étude de la structure du chromocène solide. Cependant, on sait seulement que ce composé est isomorphe du ferrocène à température ambiante. Notre étude par analyse thermique différentielle montre que les courbes ne présentent pas de pic de chaleur latente de transition, mais un changement de pente de la ligne de base du thermogramme vers 200°K indique la possibilité d'une transition ordre-désordre.

Nous avons mesuré la chaleur spécifique entre 120 et 298 K (Tableau III-11). La courbe correspondante (Fig. III-13) présente une anomalie entre 160 et 230 K avec une maximum vers 210 K. L'allure de cette anomalie est sensiblement différente de celle rencontrée sur la courbe du nickelocène et s'apparente nettement à celle d'une transition de seconde espèce (courbe λ).

.../...

T(°K)	C_p ($J.mole^{-1}.K^{-1}$)	T(°K)	C_p ($J.mole^{-1}.K^{-1}$)
121	92	217	161
129	95	221	157
137	98	224	155
142	102	227	154
148	107	231	154
156	108	235	155
162	113	238	156
173	119	241	157
177	123	244	159
181	127	248	162
183	128	251	164
187	131	255	165
194	136	266	173
198	141	270	176
207	148	275	178
210	151	283	183
213	157	290	188
214	163	298	193
215	165		

TABLEAU III-11 Chaleur spécifique du chromocène.

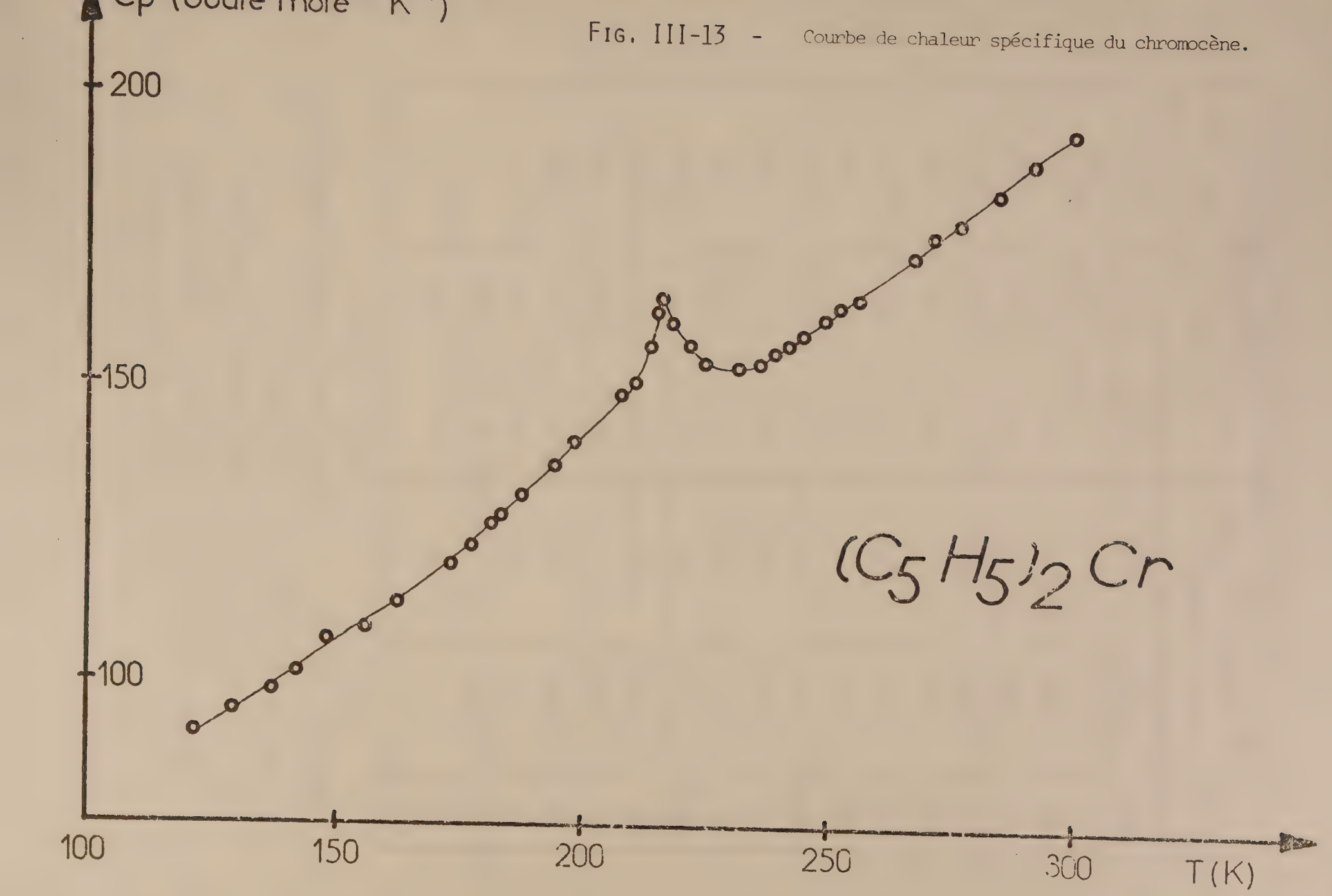


FIG. III-13 - Courbe de chaleur spécifique du chromocène.

T(°K)	$H_T - H_{298}$ (J.mole^{-1})	$S_T - S_{298}$ (J.mole^{-1}.K^{-1})	T(°K)	$H_T - H_{298}$ (J.mole^{-1})	$S_T - S_{298}$ (J.mole^{-1}.K^{-1})
121	25 005	120,5	211	14 530	56,9
126	24 549	116,7	216	13 814	53,5
131	24 080	113	221	13 082	50,6
136	23 595	109,2	226	12 337	46,9
141	23 092	105,8	231	11 579	43,5
146	22 573	102,1	236	10 805	40,2
151	22 042	98,3	241	10 018	36,8
156	21 494	95	246	9 219	33,9
161	20 933	91,2	251	8 403	30,6
166	20 355	87,9	256	7 574	27,2
171	19 765	84,5	261	6 729	23,8
176	19 158	80,8	266	5 871	20,5
181	18 539	77,4	271	5 001	17,5
186	17 907	74,1	276	4 113	14,2
191	17 258	70,7	281	3 203	10,9
196	16 597	67,4	286	2 293	7,5
201	15 923	63,6	291	1 360	4,6
206	15 233	60,3	296	410	1,2

TABLEAU III-12 - Fonctions thermodynamiques du chromocène.

Le chromocène est donc vraisemblablement désordonné à température ambiante.

La courbe expérimentale $C_p = f(T)$ a été lissée sur ordinateur et les équations suivantes ont été déterminées :

pour $121 \leqslant T \leqslant 213°K$:

$$C_{p\,(J.mole^{-1}.K^{-1})} = 7,465 + 0,168\ T - 7,65.10^{-4}T^2 + 2,924.10^{-6}T^3 \quad \text{(III-23)}$$

pour $213 < T < 298°K$:

$$C_p = -253,6 + 0,632\ T + \frac{33,52.10^3}{T} \quad \text{(III-24)}$$

Enfin, en interpolant entre 121-170 et 240-298 K, la variation régulière de C_p observée en dessous et en dessus de ces bornes, l'équation suivante a été calculée :

$$C_p = 1,996 + 0,2452\ T - 5,316.10^{-4}T^2 + 8,3625.10^{-7}T^3 \quad \text{(III-25)}.$$

La combinaison des équations III-23 à 25 permet de déterminer la variation d'entropie associée à la transition :

$$\Delta S = 0,358\ J.mole^{-1}K^{-1}$$

On peut remarquer que cette valeur est beaucoup plus faible que celle déterminée dans le cas de nickelocène. Le désordre dans le chromocène est donc beaucoup moins important que celui existant dans le nickelocène.

.../...

Les fonctions thermodynamiques du chromocène ont été calculées et reportées dans le Tableau III-12.

3-6 - Le dibenzène chrome.

L'étude de la structure de la molécule du dibenzène chrome à l'état solide a soulevé des contreverses.

La première détermination approximative de la structure cristalline du dibenzène chrome a été réalisée par WEISS et FISCHER[40]. Ces auteurs indiquent que le composé cristallise dans le système cubique avec 4 molécules par maille. Ils déduisent que la molécule doit posséder une symétrie D_6h.

En raffinant les différents paramètres expérimentaux, JELLINEK[41] déduit une distorsion de la molécule à partir de la symétrie D_6h et propose une symétrie D_3d. Cependant, cette distorsion n'est pas confirmée par les mesures de COTTON effectuées à température ambiante[42].

Une nouvelle étude de JELLINEK le conduit cependant à réaffirmer l'existence d'un désordre dans le solide à température ambiante et à prévoir une transition de phase à basse température[43].

On peut penser que si une distorsion de la molécule du dibenzène chrome existe à température ordinaire, le cristal aura une structure désordonnée, la molécule pouvant prendre deux orientations se déduisant l'une de l'autre par une rotation d'un

.../...

cycle de $\pi/6$. D'autre part, ce désordre doit être fonction de la température et observable thermodynamiquement.

Notre étude par analyse thermique différentielle du dibenzène chrome n'a montré aucune transition de phase entre 100 et 300 K.

Les valeurs de la chaleur spécifique dans ce même domaine de température ont été déterminées et sont reportées dans le Tableau III-13. La courbe $C_p = f(T)$ (Fig. III-14) montre une variation tout à fait régulière. Les valeurs expérimentales ont été lissées sur ordinateur et l'équation suivante valable entre 112 K et 300°K a été calculée :

$$C_{p\,(J.mole^{-1}.K^{-1})} = 9{,}018 + 2{,}353.10^{-2}T + 9{,}091.10^{-4}T^2 - 2{,}504.10^{-6}T^3 + 2{,}874.10^{-9}T^4 \quad \text{(III-26)}$$

Il apparaît donc que nos résultats confirment ceux de COTTON[42] et ne montrent aucune transition de type ordre désordre prévue par JELLINEK.

Les fonctions thermodynamiques du dibenzène chrome ont été calculées entre 112 K et 300 K et sont reportées dans le Tableau III-14.

.../...

T(°K)	C_p ($J.mole^{-1}.K^{-1}$)	T(°K)	C_p ($J.mole^{-1}.K^{-1}$)
112	85	208	152
115	86	213	155
121	89	221	160
128	93	227	165
135	98	235	170
143	104	241	175
151	109	248	183
156	112	254	187
163	119	262	194
168	124	267	199
174	126	276	202
181	132	282	210
185	134	291	216
195	142	295	220
202	147	299	223

TABLEAU III-13 - Chaleur spécifique du dibenzène chrome.

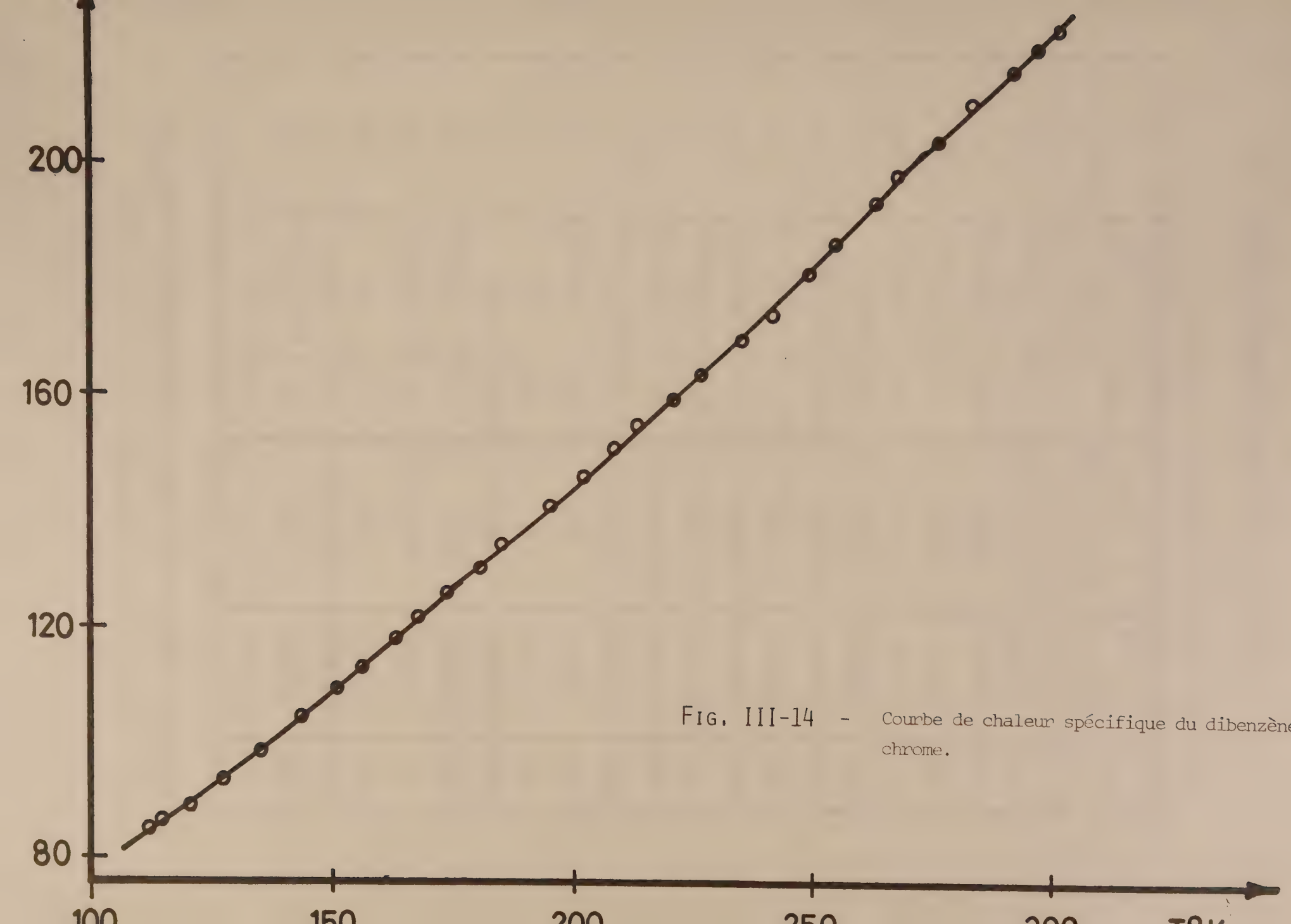


FIG. III-14 - Courbe de chaleur spécifique du dibenzène chrome.

T(°K)	$H_T - H_{298}$ (J.mole^{-1})	$S_T - S_{298}$ (J.mole^{-1}.K^{-1})	T(°K)	$H_T - H_{298}$ (J.mole^{-1})	$S_T - S_{298}$ (J.mole^{-1}.K^{-1})
112	27 947	136	207	16 928	66,9
117	27 520	132,2	212	16 166	63,2
122	27 076	128,4	217	15 388	59,4
127	26 620	124,7	222	14 588	55,7
132	26 143	120,9	227	13 768	52,1
137	25 654	117,6	232	12 931	48,5
142	25 143	113,8	237	12 077	44,8
147	24 620	110,1	242	11 203	41,4
152	24 076	106,7	247	10 307	37,7
157	23 519	102,9	252	9 391	33,9
162	22 942	99,2	257	8 457	30,1
167	22 343	95,8	262	7 503	26,7
172	21 732	92	267	6 528	23
177	21 100	88,3	272	5 532	19,2
182	20 452	85	277	4 519	15,5
187	19 782	81,2	282	3 481	11,7
192	19 096	77,8	287	2 427	7,9
197	18 393	74,1	292	1 351	4,6
202	17 669	70,3	297	255	0,8

TABLEAU III-14 - Fonctions thermodynamiques du dibenzène chrome.

3-7 - Le benzène chrome tricarbonyle $C_6H_6Cr(CO)_3$.

La structure du benzène chrome tricarbonyle a été déterminée par CORRADINI[44]. Le composé cristallise dans le système monoclinique : ($a = 6,58 \pm 0,04$ Å $b = 10,99 \pm 0,06$ Å $c = 6,09 \pm 0,04$ Å $\beta = 101°30'$). Il possède deux molécules par maille. Cette structure a été confirmée par DAHL[45] avec des paramètres légèrement différents : $a = 6,17 \pm 0,02$ Å $b = 11,07 \pm 0,04$ Å $c = 6,57 \pm 0,02$ Å $\beta = 101,5°$.

DAHL a d'autre part montré que le benzène chrome tricarbonyle avait une symétrie D_6h comme le dibenzène chrome et que les distances carbone-carbone étaient voisines pour les deux composés (1,40 Å pour le benzène chrome tricarbonyle, et 1,39 Å pour le dibenzène chrome). Enfin, les six atomes du noyau benzénique sont sensiblement coplanaires et leur plan moyen est parallèle à celui des 3 atomes d'oxygène des groupes carbonyles.

Nous avons voulu alors vérifier si le benzène chrome tricarbonyle présente à basse température un comportement semblable à celui du dibenzène chrome.

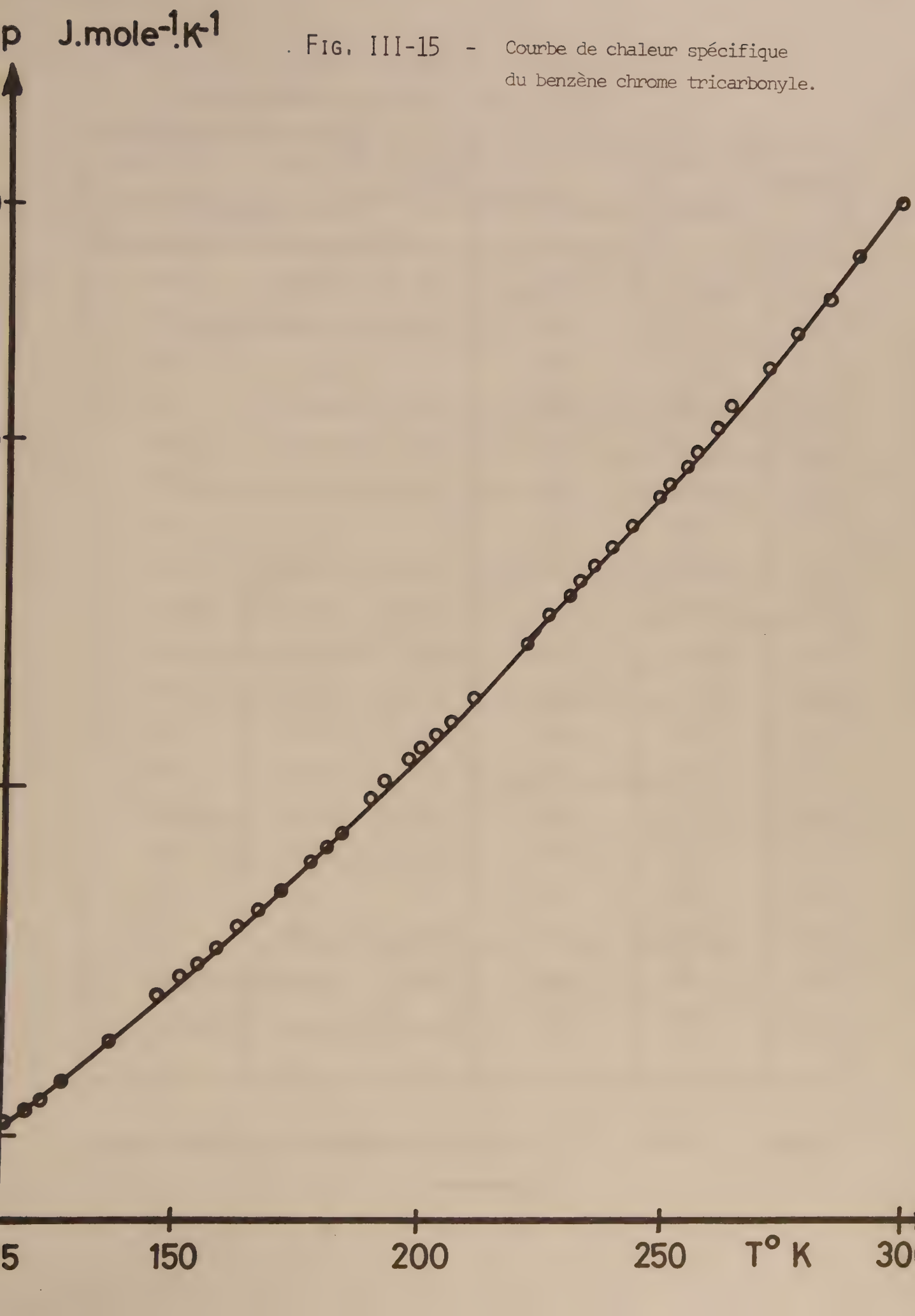
Les courbes d'analyse thermique différentielle ne montrent entre 100 et 300°K ni pic de chaleur latente de transformation, ni changement de pente. La chaleur spécifique a été déterminée entre 120 et 300 K et les résultats sont reportés dans le Tableau III-15. La courbe de chaleur spécifique correspondante (Fig. III-15) présente une variation tout à fait normale dans ce domaine de température.

.../...

T(°K)	C_p ($J.mole^{-1}.K^{-1}$)	T(°K)	C_p ($J.mole^{-1}.K^{-1}$)
116	71	203	105
120	73	206	106
123	74	210	108
127	75	221	113
137	78	226	115
146	83	230	117
150	85	232	119
151	85	236	120
154	86	239	121
158	87	243	123
162	88	249	125
167	90	251	126
172	91	255	128
178	93	257	130
179	93	260	132
181	95	263	134
183	97	271	137
190	99	277	140
193	101	284	143
197	103	289	149
200	104	298	151

TABLEAU III-15 - Chaleur spécifique du benzène chrome tricarbonyle.

. FIG. III-15 - Courbe de chaleur spécifique du benzène chrome tricarbonyle.



T(°K)	$H_T - H_{298}$ (J.mole^{-1})	$S_T - S_{298}$ (J.mole^{-1}.K^{-1})	T(°K)	$H_T - H_{298}$ (J.mole^{-1})	$S_T - S_{298}$ (J.mole^{-1}.K^{-1})
116	19 673	95,8	211	11 228	43,9
121	19 313	92,9	216	10 684	41,4
126	18 941	89,9	221	10 127	38,9
131	18 564	86,2	226	9 558	36,4
136	18 175	84,1	231	8 976	33,9
141	17 782	81,2	236	8 386	31,4
146	17 376	78,2	241	7 779	28,5
151	16 961	75,7	246	7 164	26,4
156	16 539	72,8	251	6 530	23,4
161	16 103	70,3	256	5 896	21,3
166	15 664	67,4	261	5 243	18,4
171	15 212	64,9	266	4 582	15,9
176	14 747	61,9	271	3 904	13,4
181	14 279	59,4	276	3 214	10,8
186	13 797	56,9	281	2 511	8,8
191	13 304	54,4	286	1 795	5,8
196	12 801	51,5	291	1 067	3,3
201	12 287	48,9	296	322	0,8
206	11 764	46,5			

TABLEAU III-16 - Fonctions thermodynamiques du benzène chrome tricarbonyle.

Elle a été lissée sur ordinateur et l'équation suivante valable entre 116 et 300 K a été calculée.

$$C_{P(J.mole^{-1}.K^{-1})} = 38,175+2,368.10^{-1}T+3,768.10^{-4}T^2+3,379.10^{-7}T^3 \quad \text{(III-27)}$$

Les fonctions thermodynamiques ont été calculées et sont reportées dans le Tableau III-16.

L'étude calorimétrique du dibenzène chrome tricarbonyle ne montre donc aucune transition de phase à basse température. Nous avons confirmé ces résultats par une étude radiocristallographique.

Nous avons enregistré plusieurs diagrammes de diffraction entre 77 et 295°K. Les paramètres a, b, c et β ont été calculés et sont reportés dans le Tableau III-17. La figure III-16 montre que leurs variations avec la température sont tout à fait régulières.

Les coefficients de dilatation thermique ont été calculés (Tableau III-18) et leur évolution en fonction de la température est aussi normale (Fig. III-17).

Le benzène chrome tricarbonyle garde donc la même structure dans tout le domaine de température étudié et est ordonné à température ambiante.

.../...

$T_{(K)}$	$a_{(\mathring{A})}$	$b_{(\mathring{A})}$	$c_{(\mathring{A})}$	$\beta_{(degré)}$	$V_{(\mathring{A})^3}$
295	6,158	11,061	6,584	101,49	439,5
250	6,130	11,019	6,559	101,28	434,5
200	6,089	10,981	6,546	101,14	429,4
160	6,062	10,959	6,531	100,98	426,0
120	6,038	10,938	6,519	100,83	422,9
77,2	6,613	10,917	6,505	100,64	419,7

TABLEAU III-17 - Paramètres du benzène chrome tricarbonyle.

T_1(°K)	T_2(°K)	T_m(°K)	α_1 $10^{-6}K^{-1}$	α_2 $10^{-6}K^{-1}$	α_3 $10^{-6}K^{-1}$	ϕ degré	α_v $10^{-6}K^{-1}$
77,2	120	98,6	101	46	16	-25	163
120	160	140	116	51	26	-21	193
160	200	180	118	51	25	-17	193
200	250	225	139	71	34	-14	224
250	295	272,5	135	77	46	-21	258
77,2	160	118,6	108	49	21		178
160	295	227,5	131	67	36	-17	233
77,2	295	186,1	122	60	30	-19	212

TABLEAU III-18 - Coefficients principaux de dilatation du benzène chrome tricarbonyle et leur orientation.

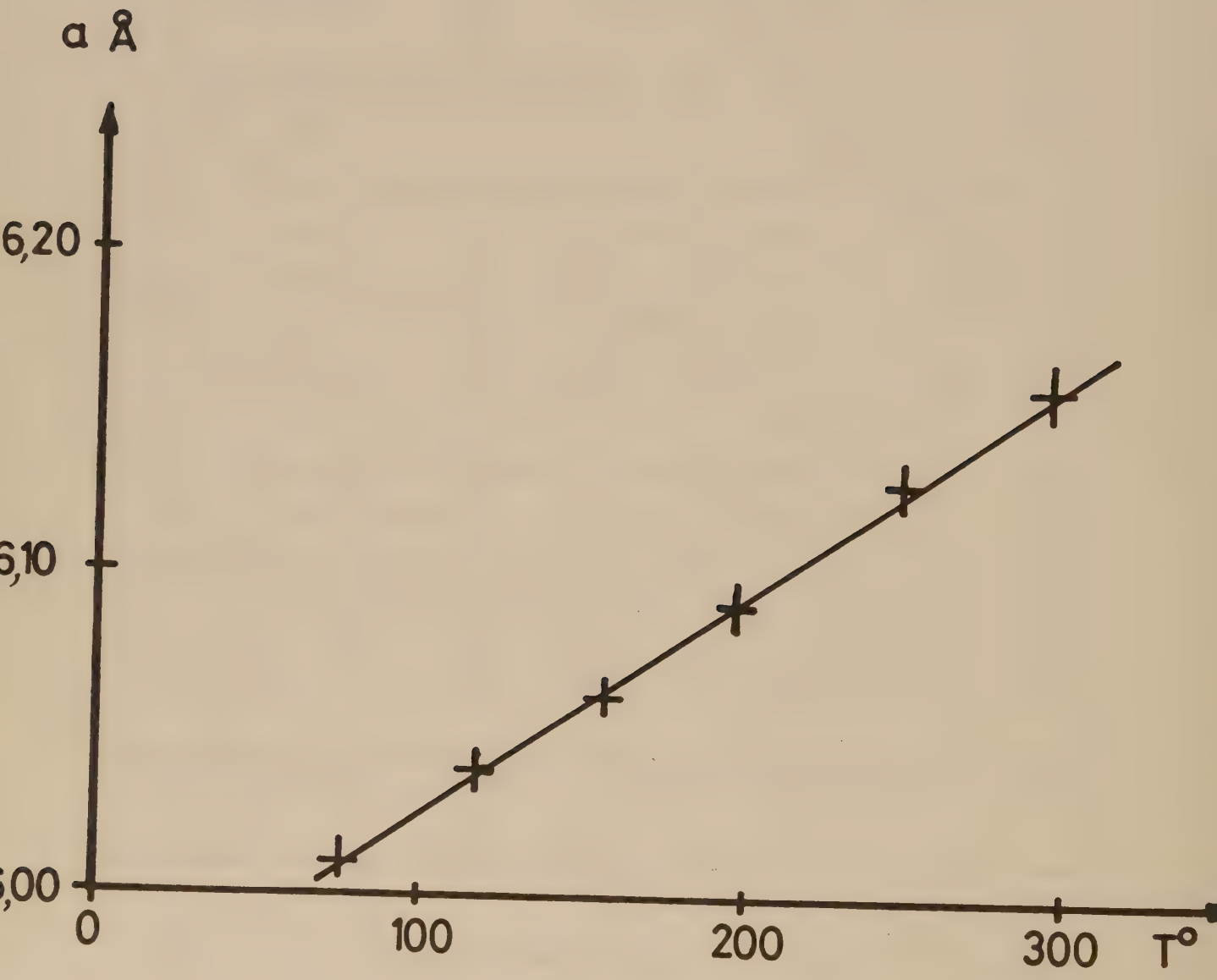
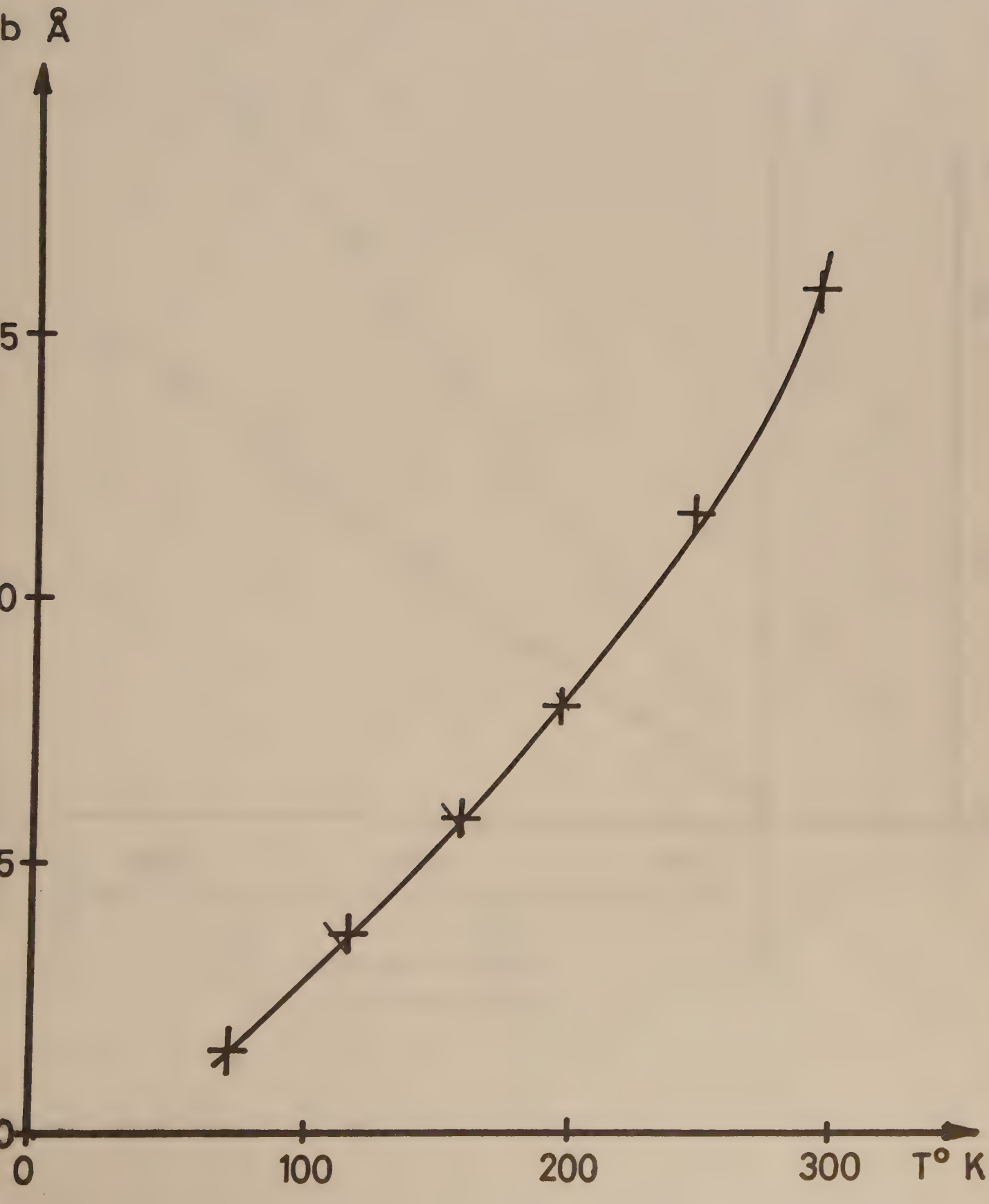


FIG. III-16A - Variation du paramètre a du benzène chrome tricarbonyle.

FIG. III-16B - Variation du paramètre b du benzène chrome tricarbonyle.



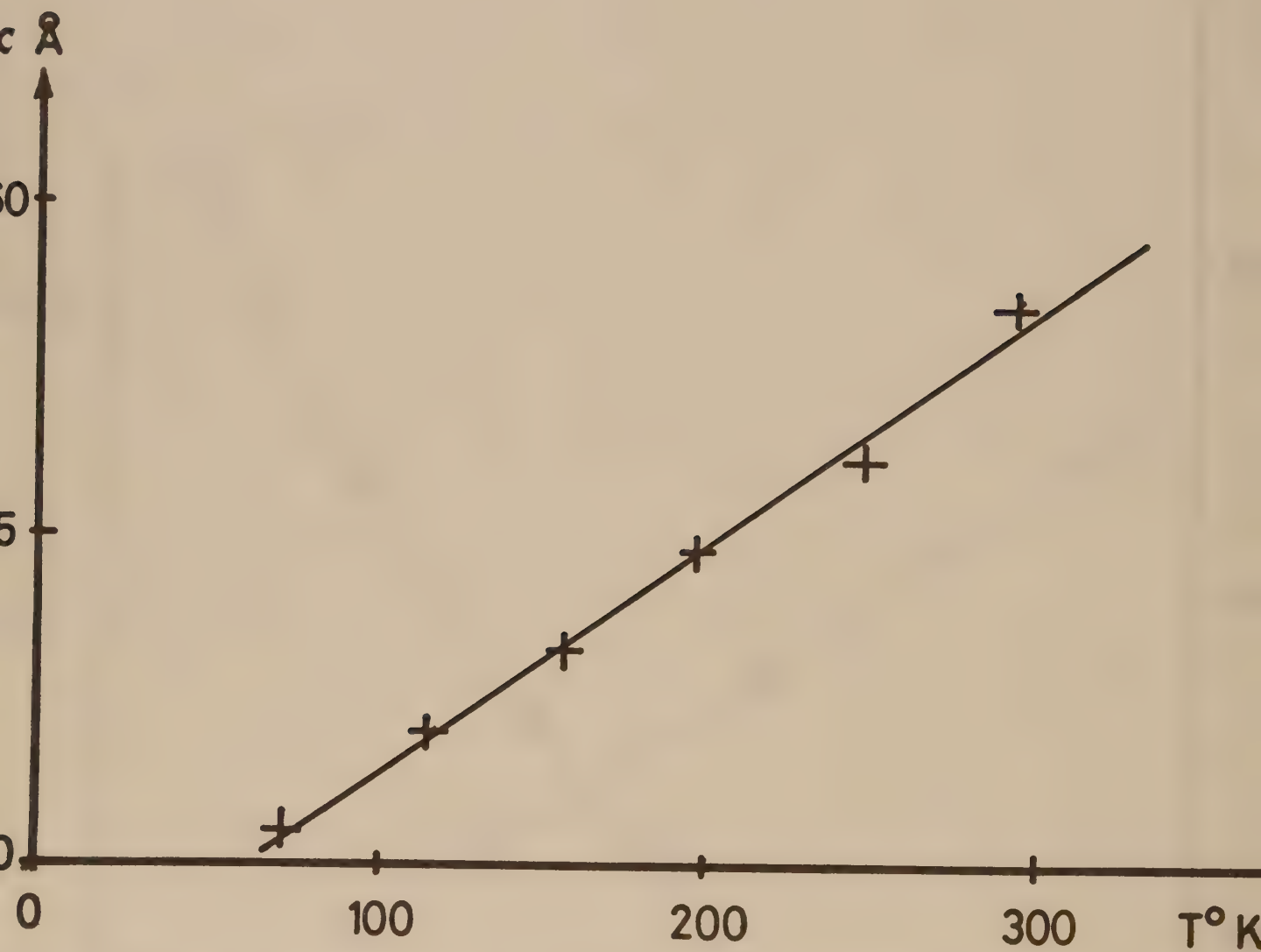


FIG. III-16c - Variation du paramètre c du benzène chrome tricarbonyle.

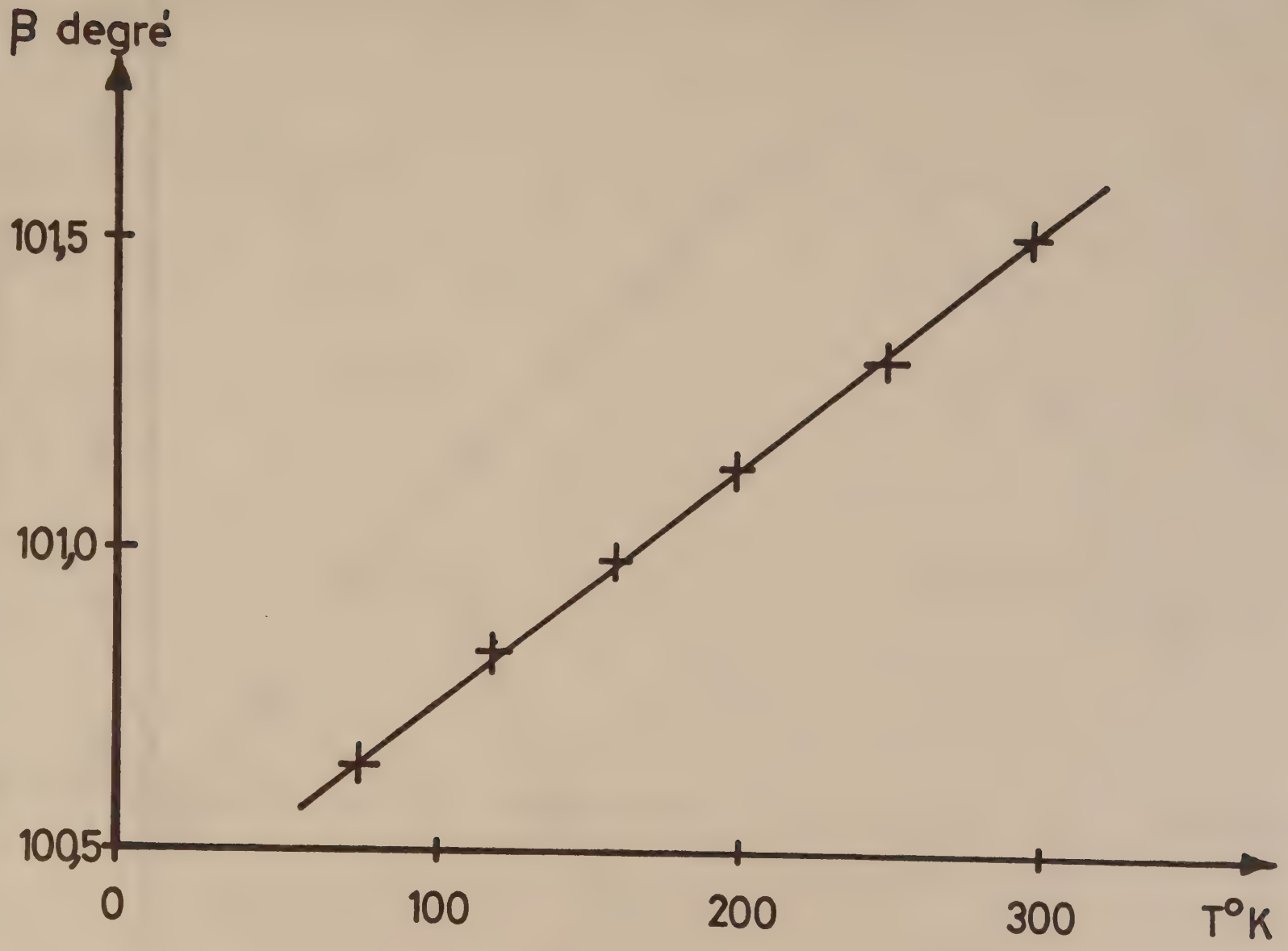


FIG. III-16D - Variation du paramètre β du benzène chrome tricarbonyle.

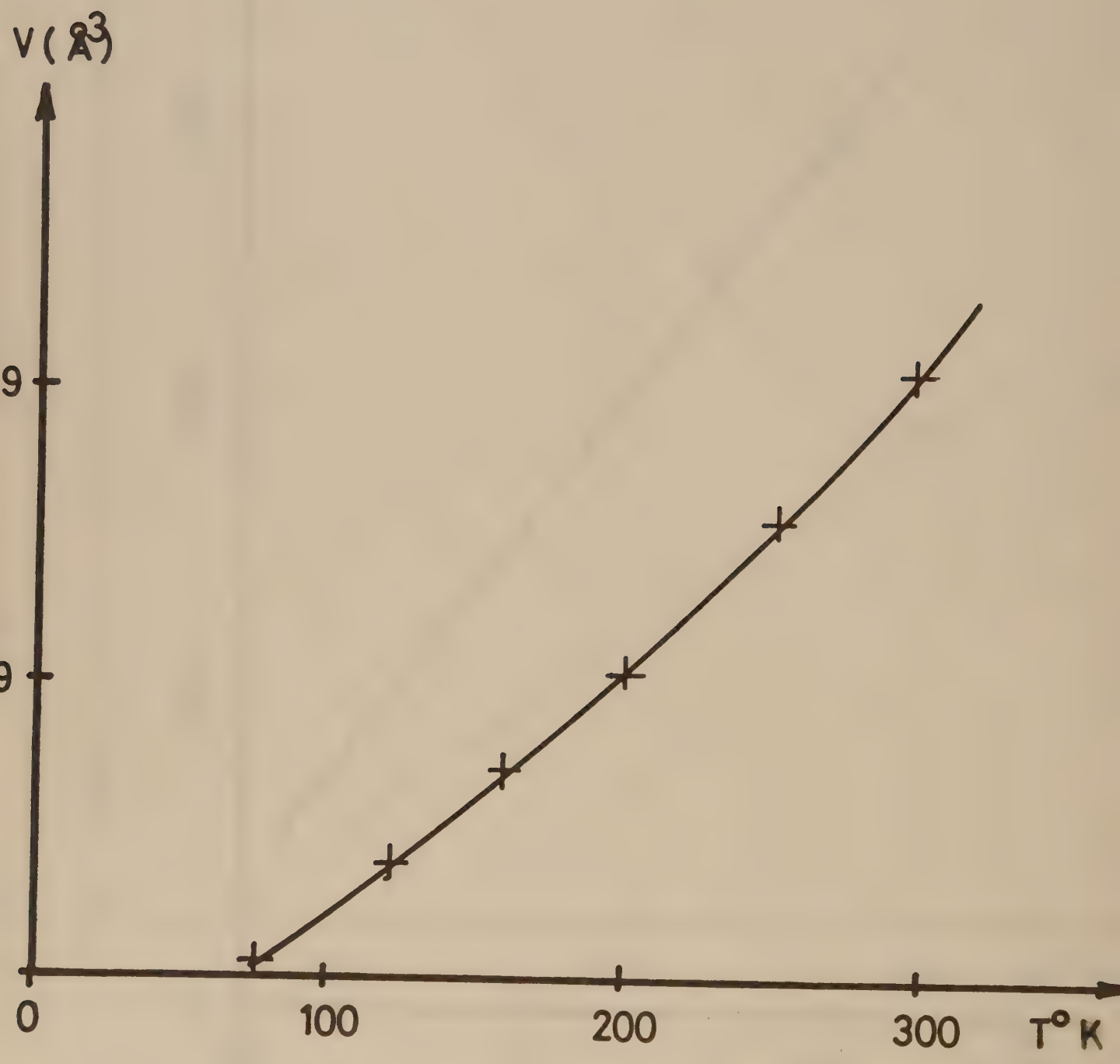


FIG. III-16E - Variation du volume V du benzène chrome tricarbonyle.

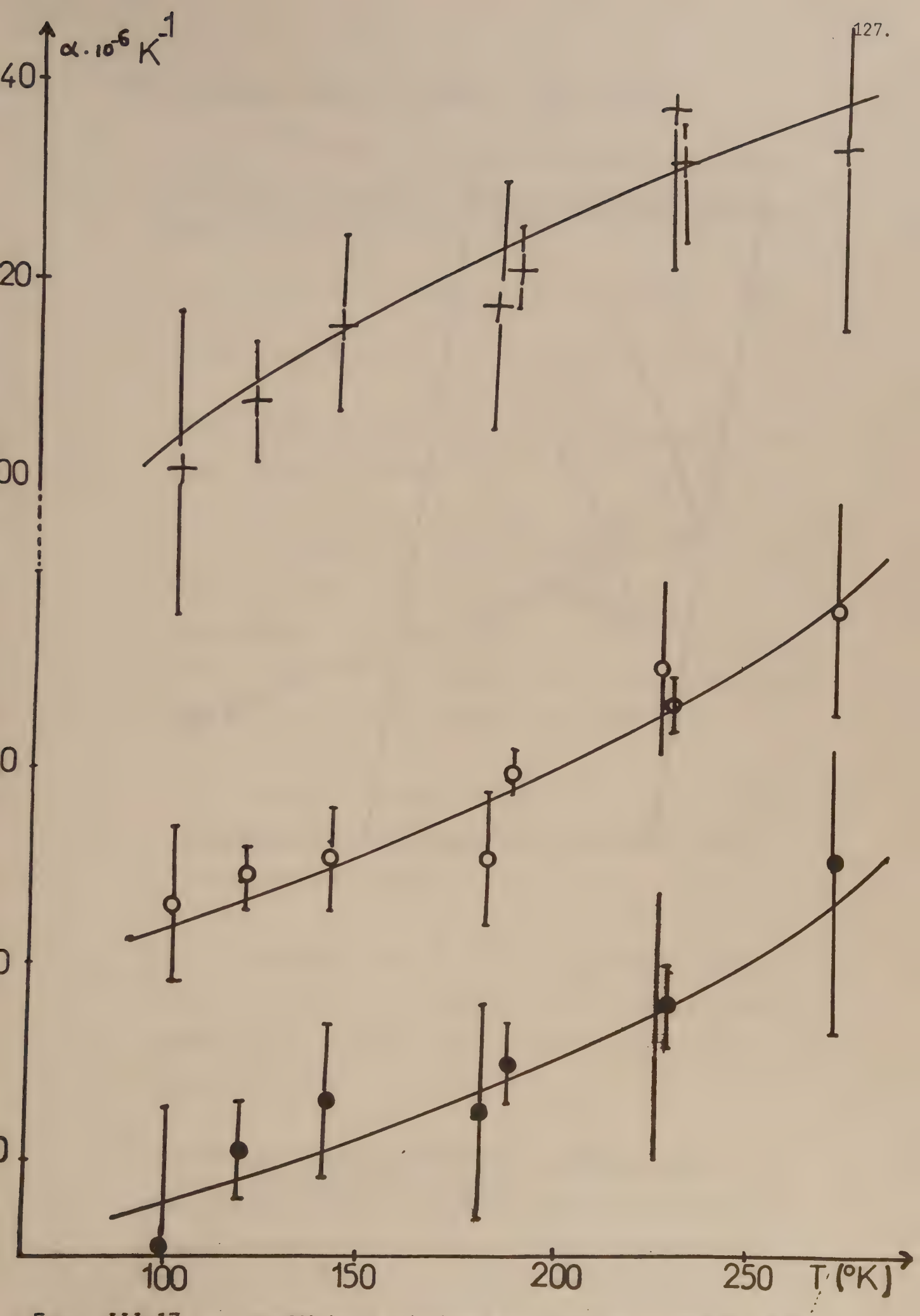
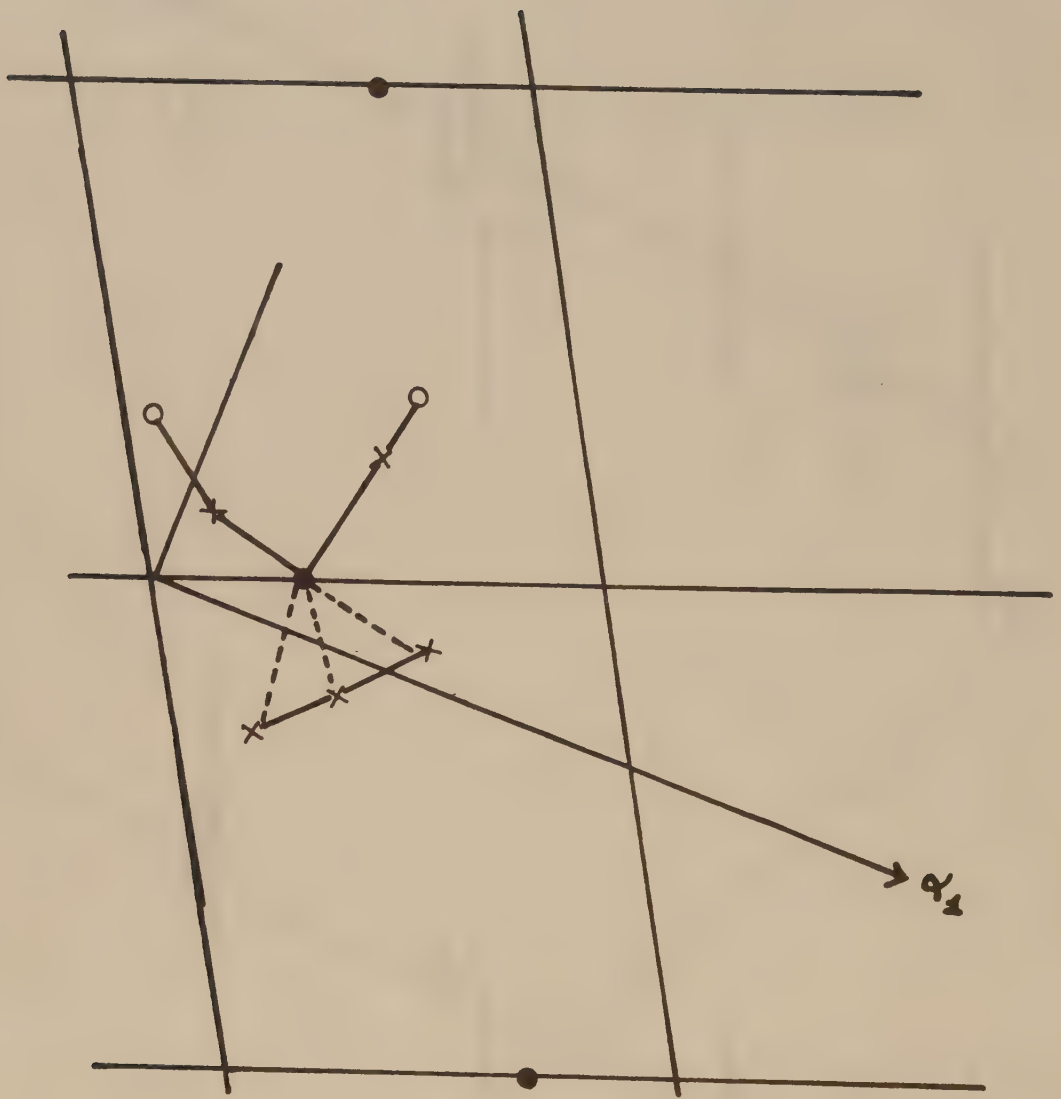


FIG. III-17 - Coefficients principaux de dilatation du benzène chrome tricarbonyle ; x α_1 ; • α_2 ; ○ α_3.



● cr

× c

○ o

FIG. III-18 - Directions principales de dilatation thermique dans le plan XOZ.

3-8 - Le thiophène chrome tricarbonyle, $C_4H_4S\ Cr(CO)_3$.

Le thiophène chrome tricarbonyle cristallise dans le système monoclinique avec 2 molécules par maille[46]. Les dimensions de celle-ci sont :

$a = 6,06 \pm 0,02$ Å ; $b = 10,79 \pm 0,03$ Å ; $c = 6,65 \pm 0,02$ Å ;

$\beta = 102,2 \pm 0,1$ Å.

De plus, DAHL a montré que la structure de ce composé est désordonnée à température ambiante[46].

En effet dans le thiophène chrome tricarbonyle, on peut imaginer que la rotation du cycle thiophénique autour de l'axe perpendiculaire à son plan entraîne un certain désordre dans la molécule, étant donné que les symétries du plan du cycle thiophénique et du plan des trois groupes CO sont différentes.

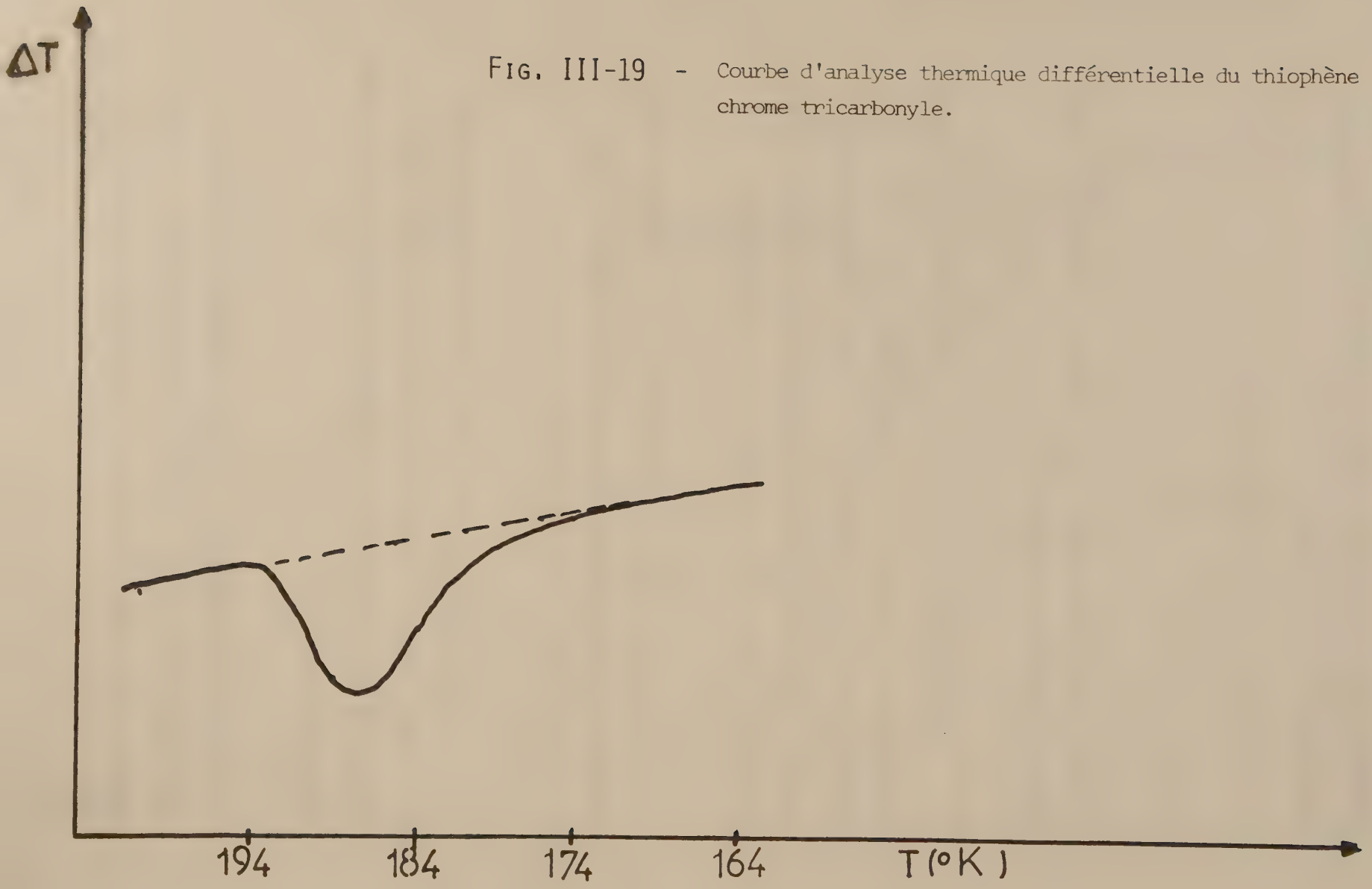
L'analyse thermique différentielle du thiophène chrome tricarbonyle nous a montré l'existence d'une chaleur latente de transition vers 180°K (Fig. III-19).

L'enthalpie associée à cette transition a été calculée : $\Delta H_t = 1\ 653\ j.mole^{-1}$. L'existence d'une telle chaleur latente indique que le thiophène chrome tricarbonyle subit une transition de type structural.

Nous avons mesuré la chaleur spécifique entre 105 K et 298 K (Tableau III-19). La courbe correspondante (Fig. III-20) présente un pic très net à 184°K : la transition observée est

.../...

FIG. III-19 - Courbe d'analyse thermique différentielle du thiophène chrome tricarbonyle.



T(°K)	C_p ($J.mole^{-1}.K^{-1}$)	T(°K)	C_p ($J.mole^{-1}.K^{-1}$)
105	68	186	270
108	70	187	133
113	72	188	131
120	74	189	132
124	76	190	128
127	77	191	129
134	81	193	128
140	86	194	128
142	88	196	126
143	88	197	127
146	90	201	129
148	93	202	129
152	97	209	131
153	99	211	134
155	100	219	137
157	101	224	140
158	103	228	143
161	106	232	146
164	111	237	149
166	114	239	149
169	119	242	154
172	126	252	157
175	130	257	161
178	138	262	164
180	148	266	171
181	148	278	178
183	157	289	184
185	314	298	191

TABLEAU III-19 - Chaleur spécifique du thiophène chrome tricarbonyle

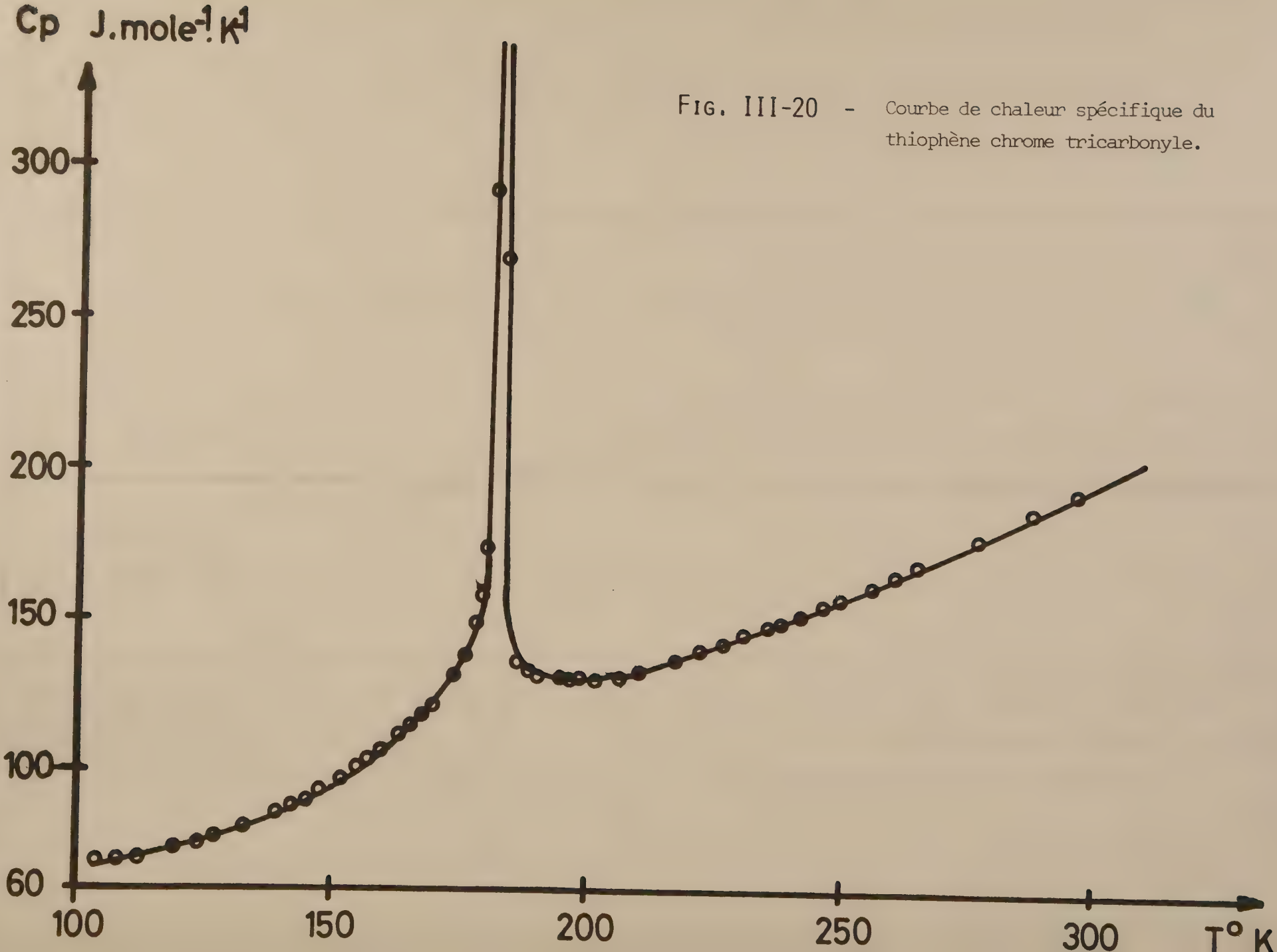


FIG. III-20 - Courbe de chaleur spécifique du thiophène chrome tricarbonyle.

T(°K)	$H_T - H_{298}$ (J.mole^{-1})	$S_T - S_{298}$ (J.mole^{-1}.K^{-1})	T(°K)	$H_T - H_{298}$ (J.mole^{-1})	$S_T - S_{298}$ (J.mole^{-1}.K^{-1})
105	25 993	129,3	200	15 451	61,9
110	26 649	125,9	205	14 793	58,6
115	25 294	122,6	210	14 149	55,2
120	24 930	119,6	215	13 513	52,3
125	24 553	116,8	220	12 810	49,4
130	24 160	113,4	225	12 115	46
135	23 766	110,5	230	11 404	43,1
140	23 343	107,6	235	10 675	39,7
145	22 904	104,2	240	9 931	36,8
150	22 452	101,3	245	9 169	33,5
155	21 971	98,3	250	8 390	30,6
160	21 460	95,4	255	7 595	27,2
165	20 916	92,1	260	6 783	24,3
170	20 326	89,1	265	5 951	20,9
175	19 690	84,5	270	5 105	17,6
180	18 995	80,4	275	4 239	14,7
183	18 543	77,8	280	3 356	11,7
187	17 120	70,3	285	2 456	8,4
190	16 723	68,2	290	1 535	5,1
195	16 087	64,9	295	58	2,1

TABLEAU III-20 - Fonctions thermodynamiques du thiophène chrome tricarbonyle.

donc de type 1er ordre.

Nous avons lissé la courbe expérimentale $C_p = f(T)$ par les équations suivantes :

- pour $105 \leqslant T \leqslant 134°K$ et $202 \leqslant T \leqslant 298°K$

$$C_{p\,(J.mole^{-1}.K^{-1})} = 94,868 - 1,284T + 1,368.10^{-2}T^2 - 0,4553.10^{-4}T^3 + 0,497.10^{-6}T^4 \qquad \text{(III-28)}$$

- pour $134 \leqslant T \leqslant 184°K$

$$C_p = 70,098\ e^{0,0127\ T} - 16,782.10^{-3}T^2 \qquad \text{(III-29)}$$

- pour $185 \leqslant T \leqslant 202°K$

$$C_p = -13162,327 + 34,0579\ T + \frac{12,9609.10^5}{T} \qquad \text{(III-30)}$$

Les fonctions thermodynamiques $H_T - H_{298}$ et $S_T - S_{298}$ ont été calculées et sont reportées dans le Tableau III-20.

En étudiant la différence entre la variation réelle et une variation régulière décrite par l'équation (III-28) nous avons déterminé l'entropie associée à la transition

$$\Delta S_t = 8,997\ J.mole^{-1}K^{-1}$$

Si l'on admet que le thiophène chrome tricarbonyle est désordonné à température ambiante, le nombre de configurations possibles

.../...

dans la phase désordonnée est donnée par

$$\Delta S_t = R \text{ Log } n \qquad \text{soit} \quad n = 2,95 \simeq 3.$$

On peut alors imaginer que dans la phase haute température, le désordre est total avec 3 configurations se déduisant l'une de l'autre par rotation du cycle thiophénique de $\frac{2\pi}{3}$.

L'étude par diffraction des rayons X, effectuée entre 77 K et 295 K, confirme bien l'existence d'une transition cristallographique à 184 K ; les diagrammes de diffraction sont nettement différents au-dessus et au-dessous de cette température.

Les raies des diagrammes obtenus au-dessus de 184°K s'indicent bien dans un réseau monoclinique. Par contre, la nature du réseau de la phase à basse température n'est pas encore déterminée.

La comparaison des structures du benzène chrome tricarbonyle et du thiophène chrome tricarbonyle est intéressante. En effet, ces deux composés cristallisent à température ambiante dans le même système. Cependant, à cette même température, l'isomorphisme entre les deux composés se limite

- à l'identité des groupes spatiaux,
- à des valeurs très voisines des paramètres de la maille,
- au parallélisme des plans des cycles et des atomes des groupes carbonyles.

.../...

Par contre, la structure du thiophène chrome tricarbonyle est complètement désordonnée à température ambiante, alors que celle du benzène chrome tricarbonyle est ordonné. De plus, le complexe du thiophène subit une transition structurale à basse température. Ce comportement particulier est dû à la différence dans la symétrie des ligands situés de part et d'autre de l'atome métallique.

CONCLUSION SUR LA 2ÈME PARTIE

Les métallocènes étudiés présentent des comportements différents, d'une part selon qu'ils sont ou non ordonnés à température ambiante tels le cobaltocène ou le ruthénocène, et d'autre part selon que la transition lorsqu'elle existe peut ou non se faire selon un processus continu : transformation du 1er ordre ou d'ordre supérieur.

L'analyse thermique différentielle et les courbes de chaleur spécifique donne des renseignements précis sur ces transformations. Ainsi le ferrocène, le nickelocène, le chromocène, bien qu'isostructuraux se comportent différemment. Le nickelocène subit une transition ordre désordre et reste monoclinique entre 5 K et 300 K, alors que le ferrocène, en plus de la transition ordre désordre, subit une transition du 1er ordre de type structural, et le réseau monoclinique à température ambiante, devient triclinique au-dessous de 164 K.

Le nickelocène et le chromocène présentent tous les deux des transitions ordre-désordre mais qui semblent de nature différente : celle du nickelocène peut être qualifié de diffuse, alors que celle du chromocène s'apparente nettement à une transition de type λ avec une variation d'entropie beaucoup plus faible. Ceci montre que le désordre est beaucoup plus important à température ambiante dans le nickelocène que dans le chromocène.

Bien que le nombre de composés étudiés soit encore limité, on peut conclure :

- dans ces métallocènes, il semble que la possibilité d'une transition de

.../...

phase soit liée à l'existence de configurations d'énergies réticulaires voisines autorisant un désordre variable avec la température.

- dans le cas des complexes cycle aromatique-chrome tricarbonyle, la possibilité de transition dépend des symétries relatives du cycle et des ligands carbonyles.

Dans tous les cas, l'association d'une étude calorimétrique et d'une radiocristallographique se montre très intéressante pour étudier les transitions de phase.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

1 - R. SMOLUCHOWSKI, M. MAYER, W. WEYL,
Phase transformation in solids. Ashley, NEW YORK (1951).

2 - M.J. BUERGER,
Kristallografiya, 16, (1971), 1084.

3 - J.E. RICCI,
The phase rule and heterogeneous equilibria, Van Nostrand, NEW YORK (1951).

4 - H.G.F. WINKLER,
Zeits. Anorg. Allgem. Chem. 276, (1954), 169.

5 - P. EHRENFEST,
Proc. Acad. Sci. AMSTERDAM, 36, (1933), 153.

6 - C.W.F. PISTORIUS,
J. Phys. Chem. Sol., 25, (1964), 1477.

7 - DARNELL, Mc. COLLUM,
J. Phys. Chem. Sol., 31, (1970), 805.

8 - L. LANDAU, E. LIFCHITZ,
Physique statistique, edit. MIR, MOSCOU, (1967).

9 - J.W. EDWARDS, G.L. KINGTON,
Trans. Faraday Soc., 58, (1962), 1334.

10 - G. CALVARIN, J.F. BERAR,
J. Appl. Cristallography, 8, (1975), 380.

.../...

11 - K.F. STERETT, D.A. BLACK BURN, A.B. BESTUL, S.S. CHANG, HORMAND,
J. Res. Natl. Bur. Std., 69c, (1965), 19.

12 - A.R. TAYLOR, D.F. SMITH,
U.S. Bur. Mines Rep. Invest., 5974, (1962), 1.

13 - W.E. WALLACE, R.S. CRAIG, W.V. JOHNSTON,
U.S. At. Energy. Comm., 6328, (1966), 1.

14 - E. WESTRUM,
J. Chem. Educ., 39 (9), (1962), 443.

15 - E.O. SCHMIDT, F.W. LEIDEN,
ASME 2nd Symp. Thermophysical Properties, Princeton, N.J., (1962), 78.

16 - D.C. GINNINGS, R.J. CORRUCINI,
J. Res. Natl. Bur. Std., 38, (1947), 583.

17 - W.P. WHITE,
Am. J. Sci., 47 (4), (1919), 1.

18 - J.C. SOUTHARD,
J. Am. Chem. Soc., 63, (1941), 3142.

19 - P. BARBERI, A. PAILLET, Y. MACHETEAU,
IV Symposium Européen sur la chimie du fluor, LJUBLJANA (1962).

20 - C.S. SMITH,
Trans. AIME, 137, (1940), 1936.

.../...

21 - E. CALVET, H. PRAT,

Microcalorimétrie, MASON et Cie, PARIS (1956).

22 - P. BARBERI, J.J. SENEVAT,

Journée calorimétrique de RENNES, 1974 FRANCE.

23 - P. BARBERI,

Revue générale de thermique, XI, (1972), 124.

24 - E.O. FISCHER, W. PFAB,

Naturforsch., 76, (1952), 377.

25 - J.D. DUNITZ, L.E. ORGEL, A. RICH,

Acta. Cryst., 9, (1956), 373.

26 - B.T.M. WILLIS,

A.E.R.E. Report (Harwell), R, (1961), 3708.

27 - R.J. ANDON, J.F. COUNSELL, E.F.G. HERINGTON, F. MARTIN,

Trans. Faraday Soc., 59, (1963), 830.

28 - J.F. MESSERLY, S.S. TODD, H.L. FINKE,

J. Phys. Chem., 69, (1965), 12.

29 - N.S. OSBORNE, H.F. STIMSON, D.C.J. GINNINGS,

Rest. Nat. Bureau Stand., 23, (1939), 197.

30 - R. SHAW,

Chem. and Eng. Data, 14, (1969), 461.

.../...

31 - K.A. SHARIFOR, S.M. SKURATOV,
Doklady Akad., Nauk Azerbaidzhan S.S.R., 9, n° 7, (1953), 377.

32 - C. AZOKPOTA, G. CALVARIN, C. POMMIER,
J. Chem. Thermodynamics, 8, (1976), 283.

33 - W. PFAB, E.O. FISCHER,
Z. Anorg. Allgem. Chem., 274, (1953), 316.

34 - G. CALVARIN, D. WEIGEL,
Acta Cryst., sous presse.

35 - W.L. BROWN,
Bulletin Soc. Fr. de minéralogie et de cristallographie, 94, (1971), 38.

36 - G. WILKINSON, F.A. COTTON,
For Progress in Inorg. Chem., 1, (1959), 1.

37 - E.W. BUNDER, E. WEISS,
J. Organometal. Chem., 92, (1975), 65.

38 - G. HARDGROVE, TEMPLETON,
Acta Cryst. 12, (1959), 28

39 - G. CALVARIN,
Thèse, RENNES, (1970).

40 - E. WEISS, E.O. FISCHER,
Z. Anorg. Allgem. Chem., 286, (1956), 142.

.../...

41 - F. JELLINEK,

J. Organometal. Chem., 1, (1963), 43.

42 - F.A. COTTON, S. DOLLASE,

J. Amer. Chem. Soc., 85, (1963), 1543.

43 - F. JELLINEK,

Nature, 187, (1960), 871.

44 - P. CORRADINI, G. ALLEGRA,

J. Amer. Chem. Soc., 81, (1959), 2271.

45 - M.F. BACLEY, L.F. DAHL,

Inorg. Chem., 4, (1965), 1314.

46 - M.F. BACLEY, L.F. DAHL,

Inorg. Chem., 4, (1965), 1306.

ANNEXE I

SYNTHESE ET PURIFICATION DES COMPOSES ETUDIES

Les arènes chrome tricarbonyle ont été tous synthétisés au laboratoire. On connaît actuellement plusieurs méthodes de préparation de ces composés.

La méthode la plus ancienne est celle proposée par FISCHER[1] à partir du dibenzène chrome et du chrome hexacarbonyle en tube scellé à 220°C.

D'autres méthodes plus simples basées sur la réaction directe

$$\text{Arène} + \text{Cr(CO)}_6 \rightleftharpoons \text{Arène Cr(CO)}_3 + 3\,\text{CO}$$

ont été proposées par la suite[2,3].

Le moment dipolaire du benzène chrome tricarbonyle étant très élevé[4,5] la réaction est favorisée par un solvant fortement polaire. Les 17 dérivés du benzène chrome tricarbonyle étudiés par chromatographie en phase gazeuse et par spectroscopie photoélectronique ont été préparés par la méthode de WHITING[3] avec un dispositif expérimental proposé par STROHMEIER[4].

Nous donnons ci-dessous à titre d'exemple le mode opératoire suivi pour la synthèse du benzène chrome tricarbonyle.

.../...

Une solution de 2 g de chrome hexacarbonyle dans 10 cm^3 de benzène est ajouté à un mélange de 15 cm^3 d'heptane et 15 cm^3 de diglyme. L'ensemble est chauffé à reflux pendant six heures sous atmosphère inerte d'azote sec. La solution jaune obtenue est filtrée à froid et éluée sur une colonne de gel de silice avec de l'éther éthylique. L'éluat recueilli est traité dans une ampoule à décanter par une solution d'acide chlorhydrique 4 N. La phase organique est évaporée lentement sous vide. Les cristaux jaunes obtenus sont purifiés par recristallisation dans un mélange 1/3 éther - 2/3 hexane et par sublimation sous vide.

Le rendement pour les premiers termes de la série (benzène, toluène) est de l'ordre 20 %. Pour les composés plus substitués par des groupements donneurs, il peut atteindre 50 %.

La synthèse du thiophène chrome tricarbonyle est beaucoup plus difficile en raison de l'aromaticité plus faible du thiophène. FISCHER[6] et TIROUFLET[7] ont utilisé l'action directe du chrome hexacarbonyle sur le thiophène. Les rendements sont souvent très faibles (5 %). C'est pourquoi d'autres auteurs ont préféré opposer au thiophène un réactif plus efficace, $(CH_3\ CN)_3\ Cr(CO)_6$ obtenu par action directe du $CH_3\ CN$ sur le $Cr(CO)_6$[8]. Cependant, il est difficile d'isoler le thiophène chrome tricarbonyle formé du tricyanométhyl chrome tricarbonyle et de chrome hexacarbonyle n'ayant pas réagi.

Nous avons préféré réaliser l'action directe[7] en utilisant l'heptane comme solvant. L'emploi de diglyme permettant d'effectuer la réaction à température plus élevée ne donne pas généralement satisfaction en raison de la faible stabilité thermique du thiophène chrome tricarbonyle.

.../...

Le complexe solide se présente sous forme de cristaux rouge vif. Il est sensible à l'air, à la lumière et à la chaleur. Cependant, il se conserve bien en tube scellé sous vide et à l'obscurité.

Rappelons que le dibenzène chrome et les métallocènes étudiés sont des produits commerciaux (FLUKA) purifiés par sublimation sous vide.

ANNEXE II

APPAREILLAGE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1 - CHROMATOGRAPHIE.

Le chromatographe réalisé au laboratoire se compose d'un bain d'huile thermostaté dans lequel sont immergés l'injecteur, la colonne ainsi que l'embase du détecteur. La température du bain est mesurée à l'aide d'un thermomètre gradué au 1/10 de degré.

Le gaz vecteur utilisé est l'hélium qui présente l'avantage de ne donner lieu qu'à de très faibles interactions avec les vapeurs de soluté. La pression à l'entrée de la colonne est maintenue constante par un régulateur de pression et est mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure.

La mesure du débit du gaz vecteur est effectuée avec un débitmètre à bulles de savon.

Les phases stationnaires sont composées de Chromosorb P (JOHNS MANVILLE, U.S.A.) imprégné d'acétate isobutyrate de sucrose (S.A.I.B.) et de 2,4,7 tritrofluorènone (T.N.F.) (ALLTECH ASSOCIATES, U.S.A. et FLUKA A.G. respectivement).

L'imprégnation est effectuée en mélangeant le Chromosorb à une solution de chlorure de méthylène dans laquelle sont préalablement dissous les différents composants liquides de la phase stationnaire.

.../...

Le solvant est ensuite évaporé lentement dans un évaporateur rotatif.

Le taux d'imprégnation de la phase stationnaire a été déterminé pour chaque colonne avant et après utilisation par extraction de la phase liquide. On vérifie ainsi qu'il n'y a pas eu perte de phase stationnaire liquide par évaporation en cours d'utilisation.

Les composés étudiés ont été injectés soit en solution dans le benzène soit à l'état solide.

2 - SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE.

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre E.S.C.A. 4 (Vacuum Générators, Charlawood Road, East Grinsted, Sussex, RH19 2 HR Angleterre).

Le rayonnement excitateur est la raie K_α de l'aluminium d'énergie 1486,6 eV. L'échantillon est refroidi à la température de l'azote liquide pendant l'enregistrement des spectres. Le vide dans l'analyseur est de l'ordre de 10^{-8} mm Hg. Les signaux obtenus relatifs au carbone sont déconvolués d'après un programme mis au point par DIGITAL (V.G. Datasgstem Tudor Road, Altrincham, Angleterre) pour Vacuum Generators avec un ordinateur de type PDP8.

.../...

3 - CALORIMETRIE.

L'appareil utilisé est un microcalorimètre M.C.B. (ARION, GRENOBLE) de type fluxmètre[9,10]. Il fonctionne sur le principe de l'analyse enthalpique différentielle.

Dans ce type d'appareil, la chaleur s'écoule de la source chaude vers la source froide à travers un système de détection. En l'absence d'effet thermique dans l'une ou l'autre des cellules, on n'observe aucun flux de chaleur passant dans le fluxmètre. Dès qu'il se produit un effet calorifique dans l'une des deux cellules, le fluxmètre donne un signal proportionnel à l'écart de température entre les deux cellules. Le régime d'équilibre est atteint quand les deux cellules sont à la même température et cèdent symétriquement de la chaleur à l'environnement.

L'appareil se compose d'une tête de mesure contenant deux cellules identiques, d'un module de chauffage, d'un programmateur et d'une enceinte cryostatée pouvant être mise sous vide.

Le programmateur permet d'effectuer des montées et des descentes en température à des vitesses comprises entre 0,1 K et 10 K/mn.

Les étalonnages peuvent être effectués par effet joule en délivrant dans la résistance placée sous chaque cellule un courant d'intensité constante pendant un temps mesuré par un chronomètre incorporé avec une précision de 1/100 de seconde.

La mesure des températures effectuée par des thermocouples chromel constantan et un thermomètre digital M.E.C.I. (numatron II)

.../...

gradué au degré. La stabilité de la température est 0,1°K.

Pour les mesures de chaleur spécifique, l'échantillon étudié peu conducteur est mélangé avec des morceaux de feuilles d'aluminium. Une quantité équivalente d'aluminium est placée dans la cellule de référence. La masse d'échantillon étudié est d'environ 1g.

Avant toute mesure, un vide de 10^{-2} mm Hg est réalisé au-dessus des cellules et dans l'enceinte métallique. Cette enceinte est ensuite remplie d'hélium sous une pression d'environ 1 bar et plongé dans un vase Dewar rempli d'azote liquide.

4 - RADIOCRISTALLOGRAPHIE.

Les diagrammes de diffraction X des échantillons en poudre ont été obtenus sur un appareillage prototype "Omicron" mis au point par WEIGEL et Coll.[11]. Cet appareil permet une mesure très précise des angles de diffraction et la mise en évidence du dédoublement de pics séparés de moins de 3/1000 de degré. Le rayonnement utilisé est la raie K_α du cobalt filtrée par une lame de nickel.

L'appareil est équipé d'un cryostat et d'un dispositif de régulation de température permettant de maintenir l'échantillon à température constante entre 4 et 300°K.

La technique expérimentale et la méthode d'exploitation des résultats sont décrites dans la thèse de BERAR[12].

BIBLIOGRAPHIE (ANNEXES I ET II)

1 - E.O. FISCHER, K. OFELE,
Angew., Chem., 69, (1957), 715.

2 - G. NATTA, R. ERCOLI, F. CALDERAZZO,
Chimie Ind., 40, (1958), 287.

3 - B. NICHOLLS, M.C. WHITING,
J. Chem. Soc., (1959), 651.

4 - W. STROHMEIER, D. VON. HOGE,
Zeit. Elektrochem., 64, (1960), 948.

5 - E.W. RANDALL, L.E. SUTTON,
Proc. Chem. Soc., (1959), 93.

6 - E.O. FISCHER, K. OFELE,
Chem. Ber., 91, (1958), 2395.

7 - R. GUILARD, J. TIROUFLET, P. FOURNARI,
J. Organometal. Chem., 33, (1971), 195.

8 - G. SEGARD, C. POMMIER, B. ROQUES, G. GUIOCHON,
J. Organometal. Chem., 77, (1974), 49.

9 - P. BARBERI,
Revue générale de thermique, XI, (1972) 124.

10 - P. BARBERI, A. PAILLET, Y. MACHETEAU,
IV Symposium Européen sur la chimie du fluor, Ljubljana, (1972).

.../...

11 - G. CALVARIN, D. WEIGEL, F. MIRSKI, J.F. BERAR,
Colloque C.G.R. NICE, (1974).

12 - J.F. BERAR,
Thèse de spécialité , PARIS , (1974).